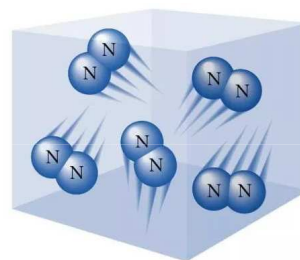


**Pentely**

# V. hlavní podskupina



- N

15 5A
7 <b>N</b> Nitrogen 14.006
15 <b>P</b> Phosphorus 30.974
33 <b>As</b> Arsenic 74.922
51 <b>Sb</b> Antimony 121.76
83 <b>Bi</b> Bismuth 208.98

Metallic Classification	RT Phase	Melting/Boiling Point	Density	Crystal Structure
Non-metal	Gas	-210 °C/ -196 °C	0.00125g/cm <sup>3</sup>	Hexagonal
Non-metal	Solid	44 °C/ 280 °C	1.82 g/cm <sup>3</sup>	Cubic
Metalloid	Solid	613 °C/ 1502 °C	5.72 g/cm <sup>3</sup>	Rhombohedral
Metalloid	Solid	631 °C/ 1587 °C	6.68 g/cm <sup>3</sup>	Rhombohedral
Metal	Solid	271 °C/ 1564 °C	9.79 g/cm <sup>3</sup>	Rhombohedral



- P



- As

Nitrogen family



- Sb



- Bi

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

## N, P, As, Sb, Bi

Směrem od nejlehčích k nejtěžším homologům roste at. poloměr, klesá IE, klesá elektronegativita, roste kovový charakter a roste bazický charakter oxosloučenin.

Elektropozitivní charakter prvků stoupá s velikostí atomů.

*Základní ox. čísla: -III, +III, +V* (vyplývají z el.konfigurace), jiná oxidační čísla jsou často způsobena násobnými vazbami nebo řetězením atomů (+I v  $N_2O$ , +II v  $NO$ , +IV v  $NO_2$ , -II v  $N_2H_4$ , apod.). Stálost skupinového ox. čísla +V klesá (s výjimkou sloučenin dusíku) podél skupiny, stálost ox. čísla +III se mění obráceně. Proto např. bismutičné sloučeniny působí jako silná ox. činidla, fosforečné sloučeniny jsou oxidoredukčně stálé. Naopak sloučeniny fosforité jsou redukční činidla, zatímco sloučeniny bismutité jsou stálé.

Z **halogenidů** jsou známy všechny trihalogenidy  $MX_3$ . Z pentahalogenidů  $MX_5$  existují jen  $PF_5$ ,  $PCl_5$ ,  $PBr_5$ ,  $AsF_5$ ,  $SbF_5$ ,  $SbCl_5$ ,  $BiF_5$ , tj. chybí pentahalogenidy dusíku (dusík nemá k dispozici d orbitaly) a také pentahalogenidy, nestálé vlivem nedostatečné elektronegativity halogenu a vlivem zvýšení efektivního kladného náboje jádra (stabilizace volného el. páru s na centrálním atomu)

U **hydridů**  $MH_3$  roste s velikostí atomu kyselý charakter (roste meziatomová vzdálenost M-H).

**Oxidy** dusíku, fosforu a arsenu jsou kyselinotvorné,  $Sb_2O_3$  je amfoterní (rozpouští se v kyselinách i alk. hydroxidech),  $Bi_2O_3$  je zásadotvorný (nerozpouští se v alk. hydroxidech).

Vzhledem k růstu elektropozitivního charakteru roste i iontovost vazby. Např. u sloučenin typu  $MCl_3$  se tak liší chování těchto sloučenin vůči vodě:  $PCl_3$  se vodou okamžitě hydrolyzuje za vzniku  $H_3PO_3$  zatímco trihalogenidy ostatních prvků tvoří roztoky, které se pomalu hydrolyzují (u  $AsCl_3$  na  $As_2O_3$ , u  $SbCl_3$  a  $BiCl_3$  na  $SbOCl$  a  $BiOCl$ ).

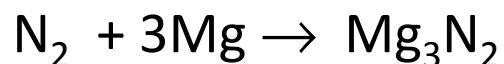
Podél skupiny roste kovový charakter: N a P jsou nekovy, As a Sb jsou polokovy, Bi je typickým kovem.

# Dusík



- bezbarvý. plyn, molekuly  $\text{N}_2$  (b.t.  $-210\text{ }^\circ\text{C}$ , **b.v.  $-196\text{ }^\circ\text{C}$** )
- velké pevnosti vazby dusíkových atomů v molekule  $\text{N}_2$ , odpovídá vysoká disociační energie ( $\text{N}_2(\text{g}) = 2\text{ N}$ ;  $\Delta H = 944\text{ kJ/mol}$ )
- s rostoucí teplotou podíl disociovaných molekul roste, avšak ani při  $3000\text{ }^\circ\text{C}$  jich není významný podíl  $\Rightarrow$  molekula dusíku je chemicky málo reaktivní a proto se dusík často používá jako ochranná atmosféra.

Za normálních podmínek je dusík chemicky inaktivní prvek. Stává se reaktivnější až za vyšších teplot nebo v přítomnosti katalyzátoru:



Za laboratorní teploty se dusík přímo slučuje pouze s lithiem za vzniku nitridu lithného  $\text{Li}_3\text{N}$ , při zahřátí na teplotu pouhých  $100\text{ }^\circ\text{C}$  reaguje s radiem za vzniku nitridu radnatého  $\text{Ra}_3\text{N}_2$ , v elektrickém výboji reaguje za laboratorní teploty také s fluorem za vzniku fluoridu dusitého  $\text{NF}_3$ .

S ostatními prvky se dusík přímo slučuje až za podstatně vyšších teplot, s borem tvoří nitrid boritý BN při teplotě přes 900 °C, s křemíkem se slučuje na nitrid křemičitý Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> až při teplotě 1500°C.

Díky své malé reaktivitě se **dusík** vyskytuje převážně volný ve vzduchu, kde tvoří 78 objemových %.

Velký je rozdíl v chemickém chování dusíku a jeho homologů (P, As, Sb, Bi)

- rozdíl ve velikosti atomů a rozdílné vazebné možnosti (dusík nemá k dispozici volné orbitály *d*, ale může tvořit násobné vazby). Jen u sloučenin dusíku je možná vazba *pp-pp* (tj.  $\pi$ -vazby).
- N<sub>2</sub> je výjimečně málo reaktivní biatomický plyn, oproti reaktivnímu krystalickému bílému fosforu s tetraedrickými molekulami P<sub>4</sub>
- rozdílné je též chování halogenidů: halogenidy dusíku mohou mít jen donorovou funkci (jako ligand, volný el. pár na atomu dusíku), halogenidy ostatních prvků mají navíc i akceptorovou funkci (mají volné *d*- orbitály)

## Kapalný dusík

Kapalný dusík je kapalina s hustotou menší než voda (0,81 g/ml). Za atmosférického tlaku má bod varu už při teplotě  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  (77 K).

Když jej nalijeme do vody, okamžitě se odpaří a strhne s sebou spoustu vodní páry, takže vytvoří mlhu (toho využívají tvůrci speciálních efektů).

Kapalný dusík slouží jako chladicí médium, například při skladování potravin nebo dlouhodobém uchovávání živých buněk a tkání v biologii či medicíně.



## Příprava dusíku

většinou z tlakové láhve označený **zeleným** pruhem

Zahřátím roztoku dusitanu amonného:  $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

Tepelný rozklad azidů:  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \rightarrow \text{Ba} + \text{N}_2$   
 $2 \text{NaN}_3 \rightarrow 3 \text{N}_2 + 2 \text{Na}$

Reakcí amoniaku s bromem:  $8 \text{NH}_3 + 3 \text{Br}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{Br} + \text{N}_2$

## Výroba dusíku:

Frakční destilací kapalného vzduchu, lze získat až 99 %.

V **atmosféře** je přítomen elementární dusík (78 % obj.; cca  $10^{15}$  t) a oxidy dusíku (vznikají při el. výbojích – bouřky, jako odpadní produkty průmyslové činnosti a provozem spalovacích motorů). Oxidy dusíku mají významný podíl na kyselých deštích.

Ve sladké i mořské **vodě** jsou přítomny dusičnany a amonné soli.

Zhruba  $10^6$  t dusíku cirkuluje a přechází do **půdy** (amonné soli, dusičnany). V přírodě se vyskytují se vyskytují dusičnany jako minerály (chilský ledek, draselný ledek)

Základním mezistupněm **látkové přeměny** je amoniak (amonné soli), které tvoří zdroj bílkovinného dusíku.



## Biologická fixace dusíku (diazotrofie)

je schopnost některých prokaryotických organismů (bakterií, sinic) redukovat trojnou vazbu v molekule atmosferického dusíku a začlenit jej do organické sloučeniny. Tento proces probíhá enzymaticky, pomocí enzymu nitrogenázy, a za dodání energie (ATP).

Díky této unikátní schopnosti bakterií, které umí fixovat dusík, s nimi mnoho jiných organismů vstoupilo do symbiotického svazku. Tyto symbiotické bakterie se často označují jako hlízkové bakterie, protože žijí v specializovaných orgánech, hlízkách. Mnoho dusík fixujících bakterií však nemá tendence asociovat se s kořeny vyšších rostlin (žijí volně).

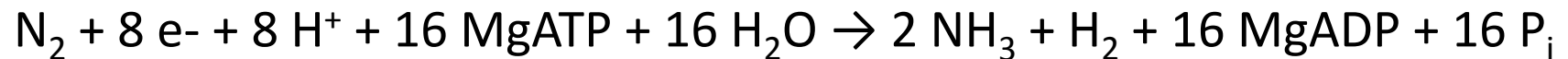


## Biologická fixace dusíku (diazotrofie)

Reakce se odehrává v několika krocích:

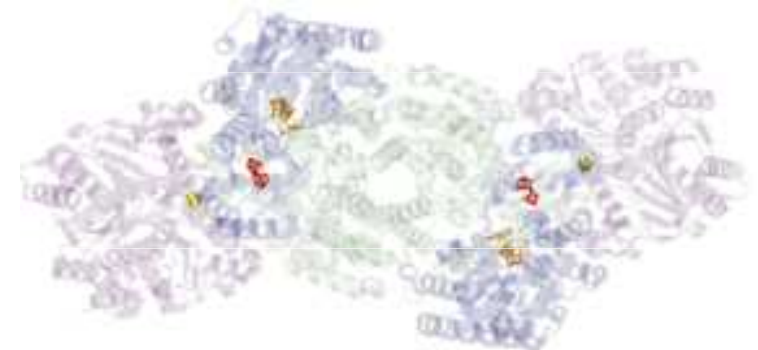


resp.



Amoniak je zabudováván do aminokyselin (např. glutaminu) a v této formě dále rozváděn po těle. Za pozornost stojí skutečně obrovské množství energie ve formě 16 molekul ATP, které je nutné k redukci jediné molekuly  $\text{N}_2$ . Údajně až 20 % veškeré energie produkované při fotosyntéze v hostitelské rostlině se spotřebovává v hlízkách k hlízkové fixaci.

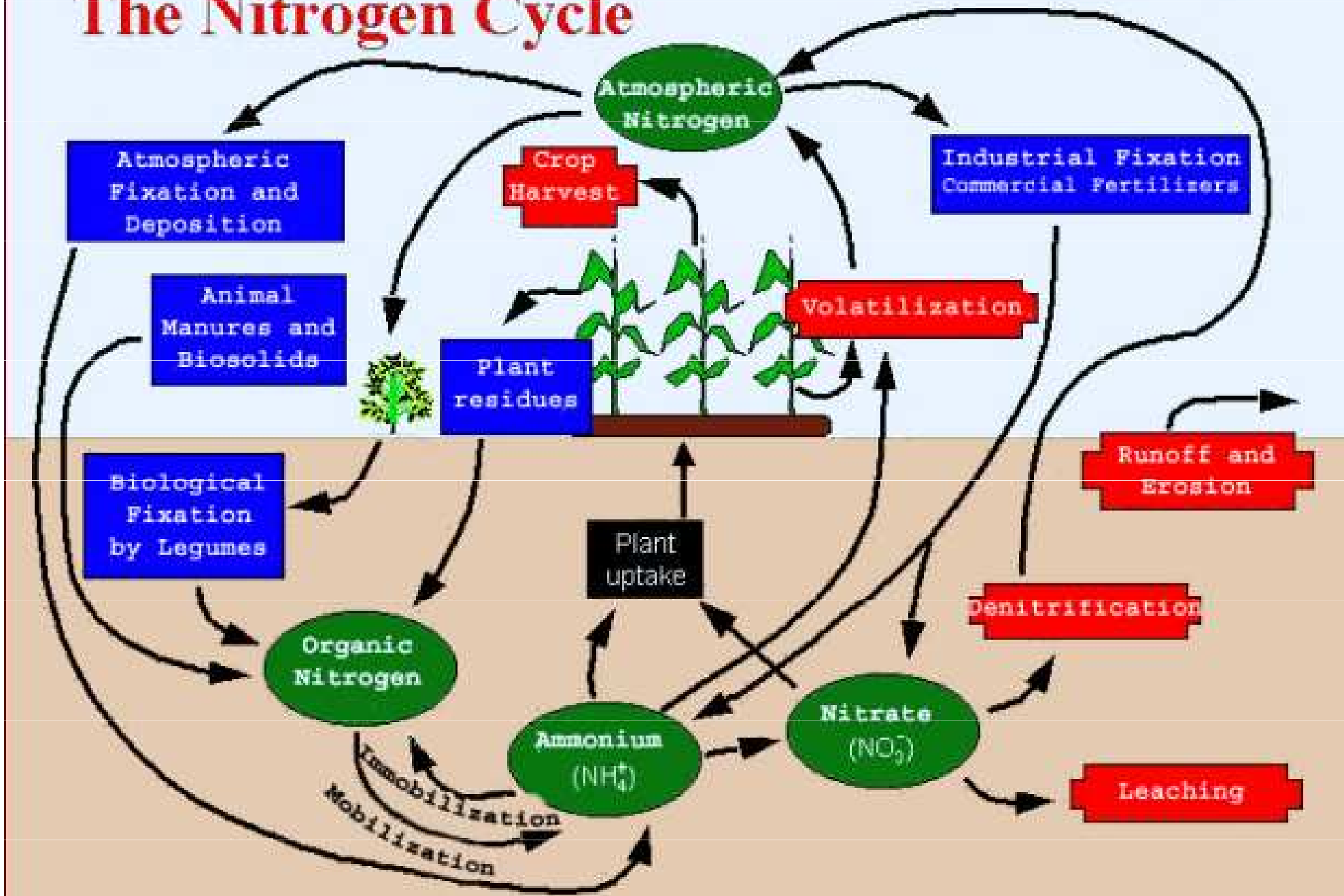
nitrogenáza





# The Nitrogen Cycle

FORM INPUTS LOSSES



# Fosfor

- elementární fosfor je znám ve 3 základních alotropických modifikacích:

*bílé, červené a černé*

## ***Bílý fosfor***

- nažloutlý, při laboratorní teplotě měkký;
- rozpustný v sirouhlíku, benzenu a etheru;
- **vysoce jedovatý (smrtelná dávka činí cca 0,15 g).**

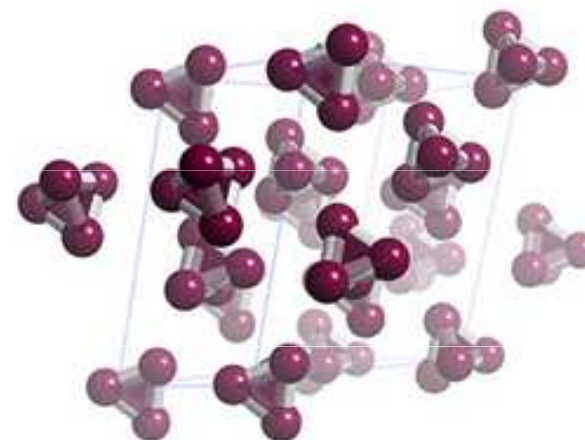


Je tvořen molekulami  $P_4$  (tetraedr), molekuly jsou v kryst. mřížce drženy slabými van der Waalsovými vazbami. Krystalizuje ve 2 modifikacích:

*krychlové a* (vzniká ochlazením par fosforu na lab. teplotu)

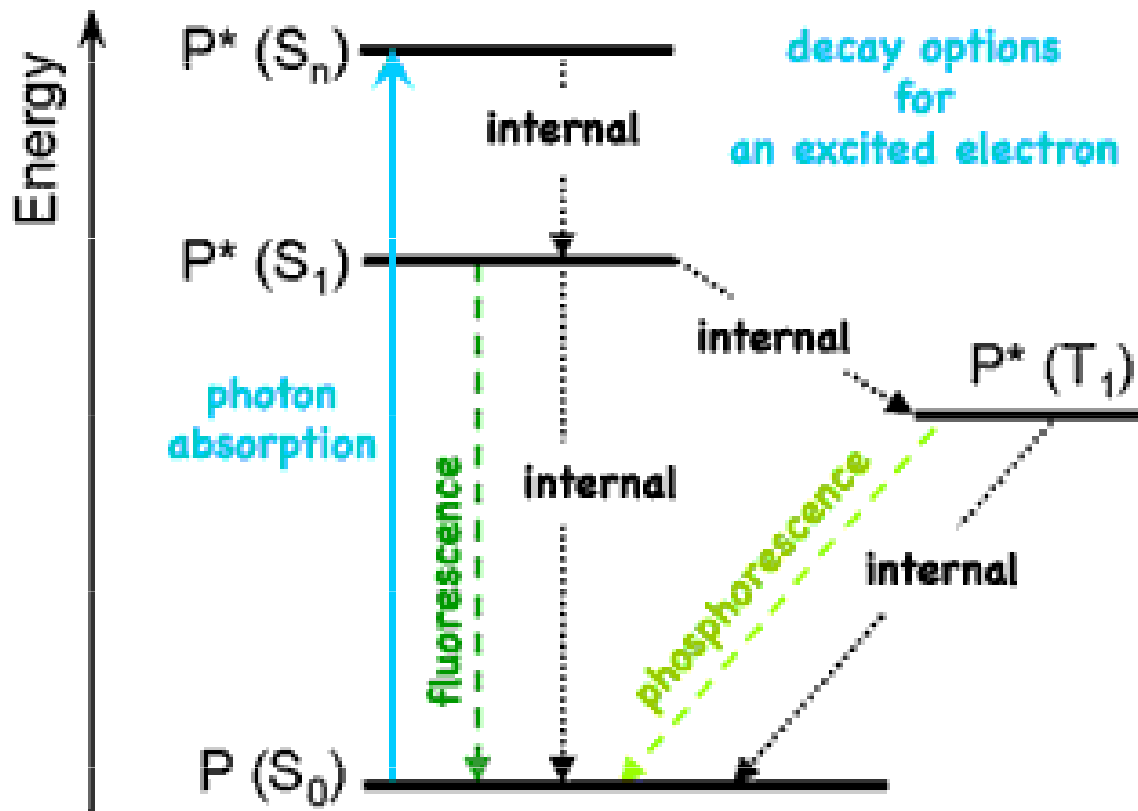
*šesterečné b* (vzniká ochlazením par fosforu na  $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

⇒ velmi reaktivní, uchovává se pod vodou, nad  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  vzplane a shoří na  $P_2O_5$ , jemně rozptýlen se vznítí i za lab. teploty; ve tmě světélkuje.



# Fosforescence fosforu

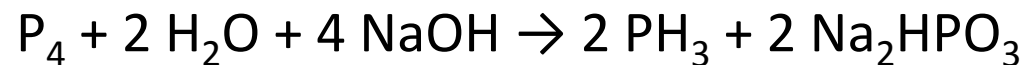
Alchymista **Henning Brandt** roku 1669 v Hamburku provedl izolaci fosforu destilací moči zahuštěné pískem, páry nechal kondenzovat pod vodní hladinou. Produktem byla nažloutlá voskovitá látka, která na vzduchu ve tmě světélkovala.



## Hoření bílého fosforu



V alkalickém prostředí snadno podléhá hydrolýze za vzniku fosfanu  $\text{PH}_3$ :



## Červený fosfor

- zahřátím bílého fosforu na  $250^\circ\text{C}$  -  $400^\circ\text{C}$  (v inertní atmosféře);
- tvořen propojením atomů fosforu v tetraedrech do dlouhých řetězců;
- méně reaktivní než bílý fosfor, není jedovatý;
- Je nerozpustný ve všech rozpouštědlech a vznítí se až při cca  $400^\circ\text{C}$



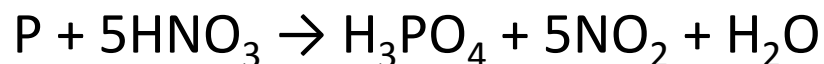
Za laboratorní teploty reaguje s fluorem za vzniku fluoridu fosforečného  $\text{PF}_5$ , s chlorem, bromem a jodem se slučuje až za vyšších teplot na chlorid fosforitý  $\text{PCl}_3$ , bromid fosforitý  $\text{PBr}_3$  a jodid forforitý  $\text{PI}_3$ .

Se sodíkem a draslíkem reaguje při teplotě  $200^\circ\text{C}$  za vzniku zelených, snadno hydrolyzujících fosfidů  $\text{Na}_3\text{P}$  a  $\text{K}_3\text{P}$ .

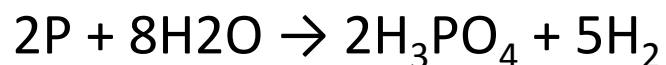
Zapálen na vzduchu hoří na dimerní oxid fosforitý  $P_4O_6$ , zapálen v atmosféře kyslíku tvoří dimerní oxid fosforečný  $P_4O_{10}$ , se sírou se slučuje při teplotě nad  $500^\circ\text{C}$  na sulfidy  $P_4S_{10}$ ,  $P_4S_9$  a  $P_4S_7$ .

Ochotně se přímo slučuje s kadmiem za vzniku fosfidů  $Cd_3P_2$ ,  $CdP_2$  a  $CdP_4$ . Fosfidy ostatních kovů se obvykle získávají nepřímo reakcí jejich halogenidů nebo sulfidů s fosfanem. S borem tvoří fosfid boritý BP až při teplotě nad  $1200^\circ\text{C}$ .

S koncentrovanou kyselinou dusičnou reaguje za vzniku kyseliny trihydrogenfosforečné:

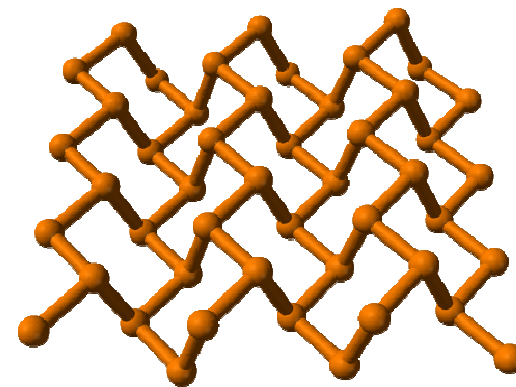


Při teplotách nad  $700^\circ\text{C}$  za katalytického účinku mědi, zirkonia nebo thallia reaguje s vodou za vzniku kyseliny trihydrogenfosforečné a vývoje vodíku:



### ***Černý fosfor***

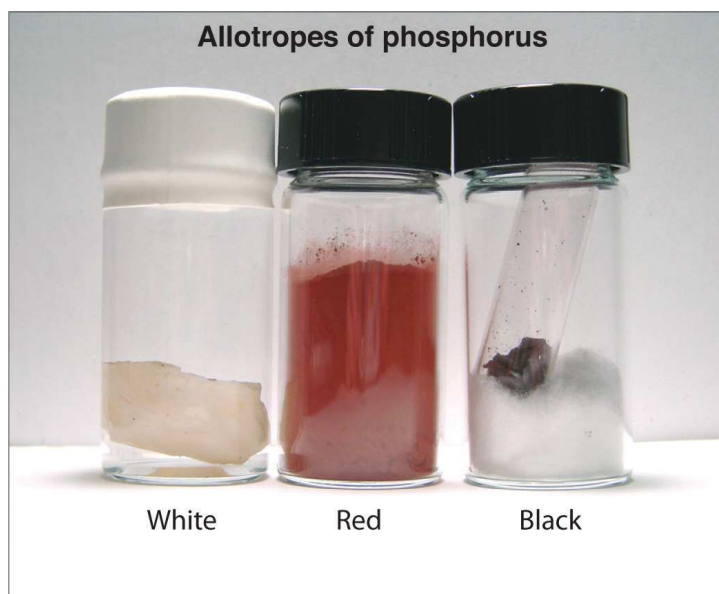
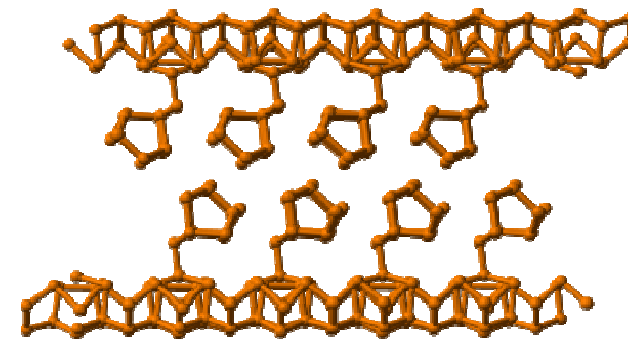
- zahříváním bílého fosforu za vysokých tlaků
- vrstevnatá struktura připomínající grafit;
- chemicky ještě méně reaktivní než červený fosfor, na vzduchu stálý, jen obtížně se zapaluje





## Fialový (Hittorfův) fosfor

se připravuje zahříváním červeného fosforu na teplotu 530 °C, nebo rozpouštěním bílého fosforu v roztaveném olovu za teploty 500 °C, následným pomalým ochlazováním taveniny vykrytalizuje fialový fosfor. Fialový fosfor krystaluje v jednoklonné soustavě a je velice málo reaktivní.

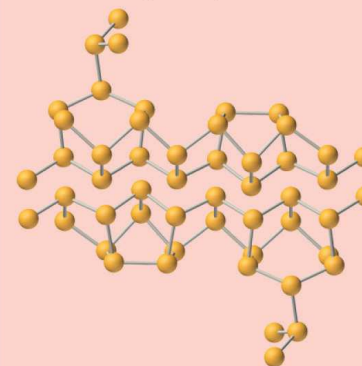


### White phosphorus



Volatile waxy white solid. Dangerously reactive in air: glows with a white light and spontaneously bursts into flame. Melting point: 44.2°C

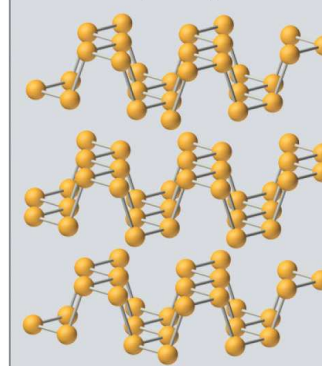
### Red phosphorus



Red powder. Nonreactive with air at 25°C.

Melting point: 590°C

### Black phosphorus



Black crystalline solid. Nonreactive with air at 25°C.

Melting point: 610°C

**Bílý fosfor** se využívá zejména ve farmacii a pro výrobu samozápalné munice. **Červený fosfor** k výrobě zápalek, v pyrotechnice a k výrobě celé řady sloučenin fosforu. **Černý fosfor** slouží k výrobě polovodičů. Fosfor je důležitým legujícím prvkem při výrobě řady slitin.

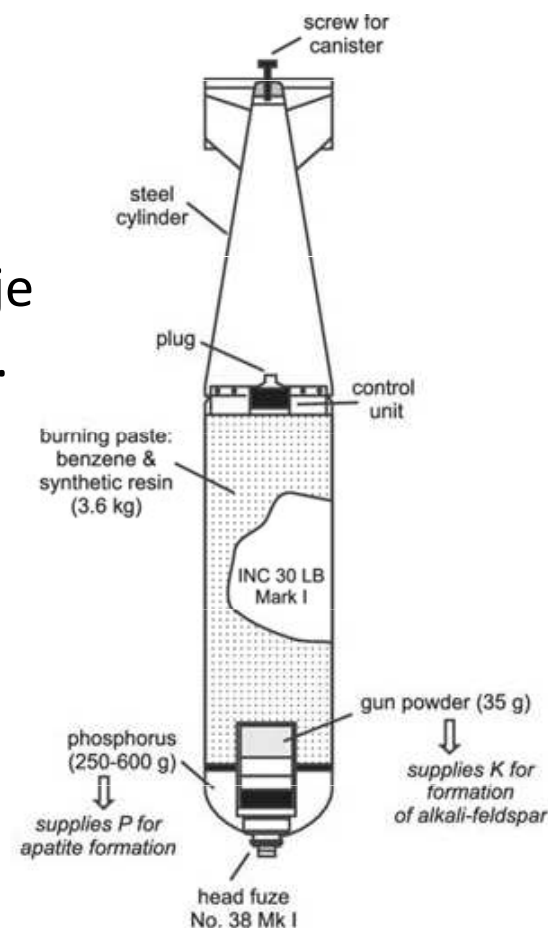
# Válečné užití bílého fosforu

Fosfor byl použit už v I. a ve II. světové válce. Ve válce ve Vietnamu byl používán v rámci plošného bombardování a vypalování podzemních úkrytů. Používá se také ve válečných konfliktech v 21. století.

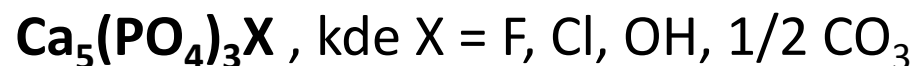
Bílý fosfor se používá jako náplň do zápalné munice (dělostřelecká munice, letecké bomby a puškové granáty) a jako prostředek pro vytvoření kouřové clony.

Bílý fosfor se v kontaktu s kyslíkem vznítí a při hoření uvolňuje velké množství kouře. Teplota hoření fosforu je 800 - 2500 °C.

Fosfor ulpívá na různých površích včetně kůže a oblečení; hořící látka se velmi obtížně hasí. Bílý fosfor může způsobit hluboké popáleniny až na kost a zbytky fosforu v ranách se mohou po odstranění obvazů znovu vznítit. Ti, kdo popáleniny přežijí, mohou zemřít na selhání orgánů v důsledku toxicity bílého fosforu.



**Fosfor** se v zemské kůře vyskytuje pouze v nejvyšším oxidačním čísle V, v meteoritech též jako fosfid; nejdůležitější minerály jsou **apatity**, které mají obecný vzorec



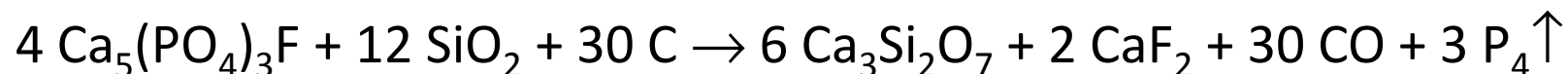
### **Biologický význam**

Fosforečnany (fosfáty) jsou nezbytnou součástí výživy člověka (spotřeba je asi 1 g/den), obsaženy v sýrech, mléku, vejcích.

V živých organismech v esterech s tuky a cukry (např. DNA, ATP, kyselina fytoová), hydroxyapatit je obsažen v kostech a zubech, ATP slouží k uskladnění chemické energie.

### **Výroba**

z apatitů redukcí uhlím za přísady křemene (Readmanova-Parkerova metoda):



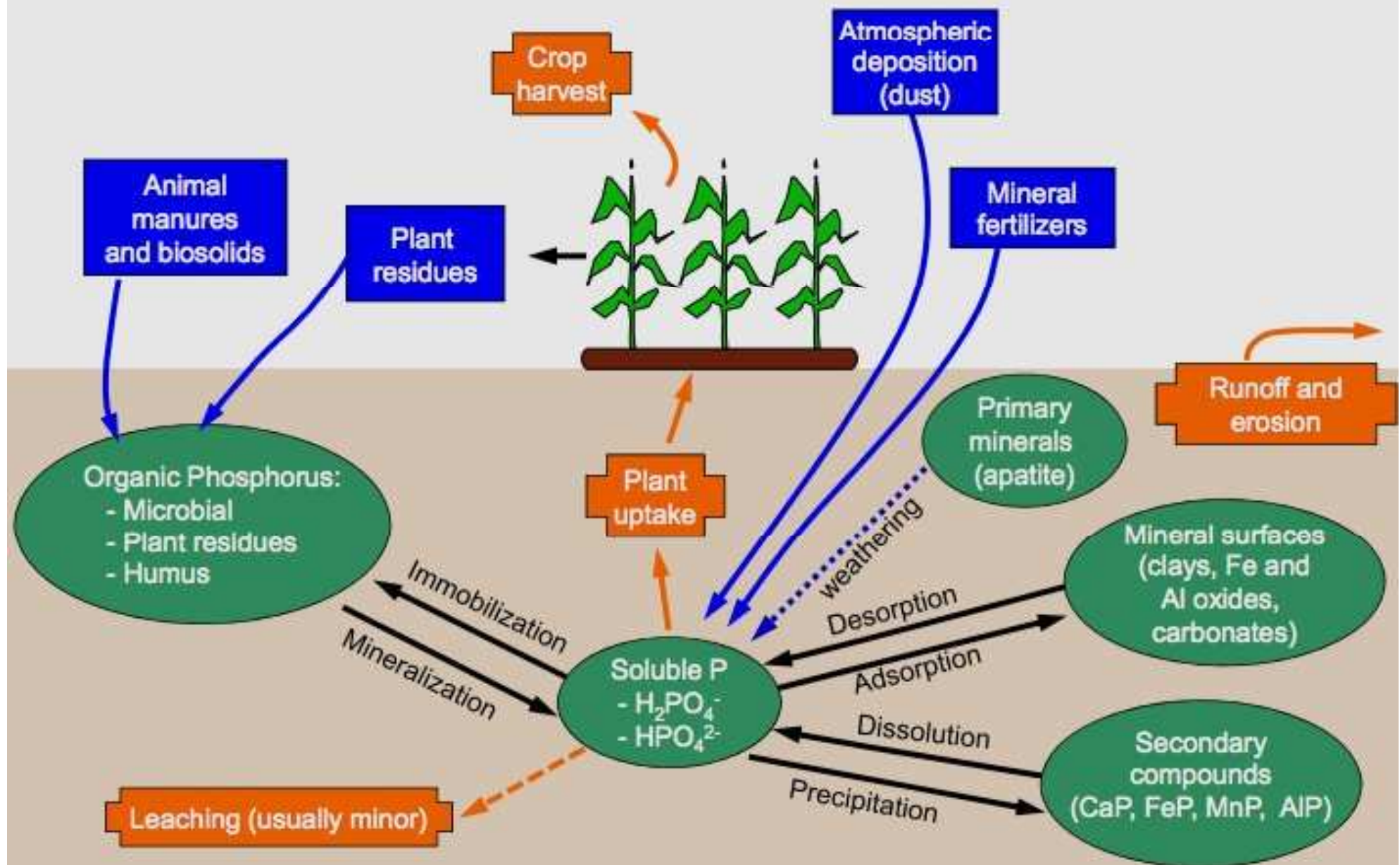
(T = 1400 °C)

# The Phosphorus cycle

Component

Input to soil

Loss from soil



# Arsen

polokovový prvek, je znám v několika alotropických modifikacích, polokovový šedý  $\alpha$ -As, amorfní černý nebo hnědý  $\beta$ -As a krystalický (*orthorombický*) žlutý měkký  $\gamma$ -As.

**žlutý** - molekuly  $\text{As}_4$  (obdoba bílého fosforu  $\text{P}_4$ ), nestálý, vznik rychlou kondenzací par, měkký, rozpustný v  $\text{CS}_2$

**šedý** - lesklá, křehká krystalická látka. Je stálý za běžných podmínek, zahřátím sublimuje ( $663\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 atm) jako  $\text{As}_4$ .

V plynném stavu tvoří čtyřatomové molekuly  $\text{As}_4$ , při teplotě nad  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  se vyskytuje jako  $\text{As}_2$ .

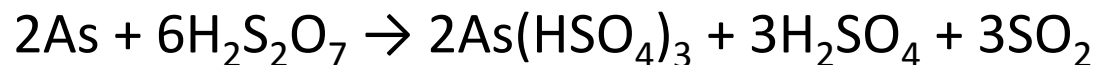
Ve svých sloučeninách se vyskytuje v mocenstvích  $\text{As}^{-3}$ ,  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$ .

Arsen přímo reaguje s chlorem a řadou dalších prvků.

Při zahřívání na vzduchu shoří modrým plamenem za vzniku bílého dýmu oxidu arsenitého  $\text{As}_2\text{O}_3$ , který se vyznačuje typickým zápachem po česneku.

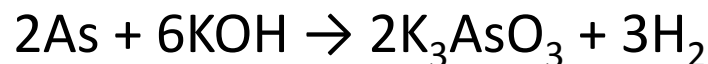
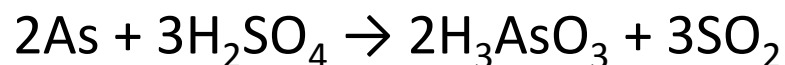
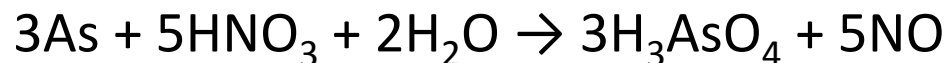
Arsen se dobře rozpouští v lučavce královské a koncentrované kyselině dusičné za vzniku kyseliny trihydrogenarseničné  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

Reakce arsenu s kyselinou disírovou (*oleum*) probíhá za vzniku hydrogensíranu arsenitého:



Ve zředěné kyselině dusičné a v koncentrované kyselině sírové se rozpouští za vzniku kyseliny trihydrogenarsenité  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ .

Reakce arsenu s horkými koncentrovanými roztoky hydroxidů probíhá za vzniku arsenitanů a vývoje vodíku:



V přírodě se As vyskytuje nejčastěji ve formě sulfidů:

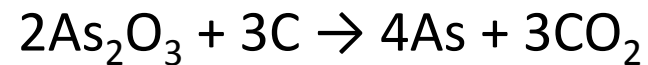
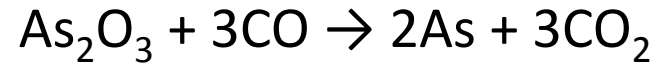
$\text{As}_4\text{S}_4$  - realgar,  $\text{As}_2\text{S}_3$  - auripigment,  $\text{FeAsS}$  – arsenopyrit,  $\text{FeAs}_2$  - löllingit

## Výroba

tepelným rozkladem arsenopyritu ( $\text{FeAsS}$ ) nebo löllingitu ( $\text{FeAs}_2$ ) při teplotě 700-800 °C bez přístupu vzduchu. Arsen sublimuje a posléze kondenzuje:



V současné době je největším zdrojem arsenu **oxid arsenitý**  $\text{As}_2\text{O}_3$ , který je součástí odpadních produktů při rafinaci kobaltu. Kovový arsen se z  $\text{As}_2\text{O}_3$  získává redukcí oxidem uhelnatým nebo uhlíkem. Redukce oxidu arsenitého probíhá při teplotě  $900^\circ\text{C}$ :



Dalším významným zdrojem arsenu je **arseničnan sodný**  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ , který vzniká jako odpadní produkt rafinace olova.

Jako surovina pro výrobu arsenu může sloužit i popel uhlí s vysokým výskytem tohoto prvku.

Vysoce čistý arsen pro polovodičové použití se připravuje především metodou zonálního tavení.

Elementární arsen není příliš toxický, ale v organismu je metabolizován na toxické látky, zejména na oxid arsenitý  $\text{As}_2\text{O}_3$ , který je pod názvem arsenik znám jako účinný jed.

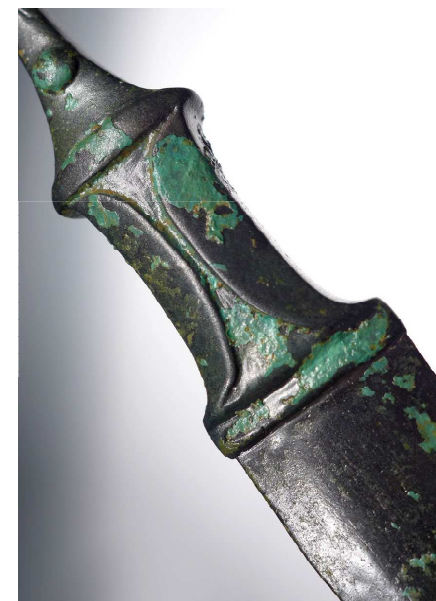
## Využití

V oblasti **elektroniky**. Např. arsenid gallitý, GaAs, vykazuje vynikající polovodičové vlastnosti a přes svoji poměrně vysokou výrobní cenu se užívá v řadě speciálních elektrotechnických aplikací, např. v případech, kdy je vyžadována mimořádně nízká úroveň šumu vyráběných součástek. Dotování krystalů superčistého křemíku přesným množstvím atomů arsenu vytváří polovodič typu N, jednu ze základních součástí všech tranzistorů a tak i všech současných počítačových procesorů.

Ve slitinách se používá pouze okrajově, patrně nejvýznamnější je **slitina s olovem** s obsahem arsenu kolem 0,5 %, sloužící jako surovina pro výrobu broků a střeliva.

**Arsenový bronz** je (nezáměrnou?) slitinou mědi a arsenu. Použití arsenu s mědí vede k vyšší pevnosti v tahu konečného výrobku a lepšímu chování při odlévání (snížený vznik okují). Přítomnost arsenu v mědi snižuje její elektrickou vodivost (0,5 % As na snižuje vodivost 34 %, přítomnost 0,05 % arsenu snižuje vodivost o 15 %).

Nejstarší doklady jsou známy už z 5. tis. př. n. l. z území dnešního Íránu, později se technologie rozšířila na Blízký východ, Kavkaz, východní a střední Evropa. Arzen je přítomen v řadě nerostů obsahujících měď, sloužících jako měděné rudy, např. arsenopyrit ( $\text{FeAsS}$ ), enargit ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), olivenit ( $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$ ) a tennantit ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ).



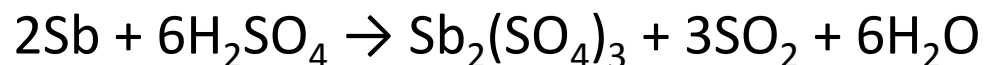


# Antimon

stříbrolesklý kovový až polokovový prvek. Ve sloučeninách se vyskytuje v mocenstvích  $\text{Sb}^{-3}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{4+}$  a  $\text{Sb}^{5+}$ .

Antimon stojí v elektrochemické řadě napětí kovů až za vodíkem a proto se rozpouští pouze působením silných minerálních oxidačních kyselin, vůči kterým není antimon příliš odolný. Velmi rychle se také rozpouští v kyselině chlorovodíkové za přítomnosti i malých množství oxidačních činidel ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ...).

Dobře se rozpouští ve zředěné i koncentrované kyselině dusičné, v horké koncentrované kyselině sírové a lučavce královské:

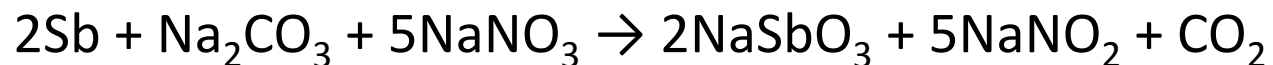


S kyselinou chlorovodíkovou a zředěnou kyselinou sírovou antimon nereaguje.

Při teplotě  $600^\circ\text{C}$  reaguje s vodní párou za vzniku oxidu antimonitého a vývoje vodíku:



Při teplotách 400-500°C reaguje s chlorečnany a dusičnany alkalických kovů se za vzniku alkalických antimoničnanů:



Ochotně reaguje s halogeny a sulfanem. Za tepla se slučuje se sírou, fosforem, arsenem a dalšími prvky. Při zahřívání s oxidačními činidly (např. dusičnany, chlorečnany) práškový antimon vybuchuje za vzniku solí kyseliny antimoničné.

S chlorečnany a dusičnany alkalických kovů se slučuje prudce explozivně za vzniku alkalických solí kyseliny antimoničné.

Antimon se vyskytuje v několika allotropních modifikacích: modrobílý kovový antimon a nestálé nekovové formy žlutého a černého antimonu.

**Kovový** neboli **šedý antimon** je středně tvrdý a velmi křehký. Na vzduchu je za normálních teplot neomezeně stálý, za zvýšené teploty reaguje s kyslíkem za vzniku oxidu antimonitého  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

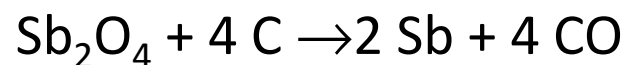
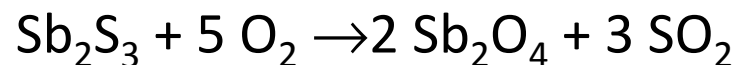
**Žlutý antimon** lze získat zaváděním kyslíku do kapalného antimonovodíku při -90 °C a odpovídá modifikacím žlutého arsenu a bílého fosforu. Nad -80 °C černá a přechází na modifikaci **černého antimonu**.

**Černý antimon** vzniká buď ze žlutého nebo působením vzduchu na kapalný antimonovodík při teplotách vyšších než  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Černý antimon je reaktivnější než kovový. Za obvyčejné teploty se vzduchem oxiduje a může dokonce vznítit. Pokud je zahříván za nepřístupu vzduchu, přechází na kovovou modifikaci.

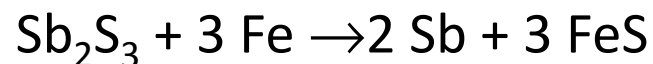
Hlavní rudou antimonu je **antimonit**, sulfid antimonitý  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

## Výroba

1. **Pražně-redukční pochod** sulfidických rud za přístupu vzduchu za vzniku oxidů, které se dále **redukuje žárově uhlíkem** (koksem):



2. **Srážecí pochod**, kdy spolu reaguje antimonit a železo:



3. Velmi čistý antimon lze získat z roztoků nebo tavenin **elektrolyticky**.

## Použití

Přísada k výrobě **slitin**, hlavně tzv. liteřiny (85% Pb, 10% Sn a 5% Sb). Od pravěku je známa slitina Cu a As, tzv. arsenová měď, resp. arsenový bronz.

Přídavkem utrčitého množství atomů antimonu do krystalu superčistého křemíku vznikne polovodič typu N, jedna z komponent pro výrobu základních součástí současné elektroniky – **diod** a **tranzistorů**.

**Optické disky** (CD, DVD, Blu-ray) s možností vícenásobného zápisu používají pro záznam dat vrstvy nejčastěji na bázi slitin germanium-antimon-tellur nebo stříbro-indium-antimon-tellur. Záznam spočívá ve změně struktury materiálu z krystalické do amorfní formy, přičemž obě formy mají významně odlišné optické vlastnosti. Zahřeje-li se hmota laserem nad určitou teplotu (teplota krystalizace) a poté ochladí, získává krystalickou strukturu. Je-li však zahřáta nad teplotu tání a poté prudce ochlazená, přechází do amorfního (tedy neuspořádaného) stavu.

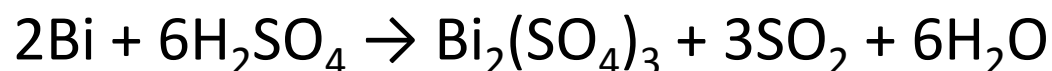
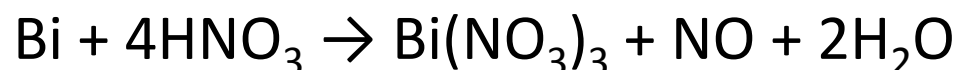
# Bismut

bílý kov s růžovým nádechem, lesklý a křehký, hůře vede el. proud a teplo.

Na rozdíl od většiny ostatních těžkých kovů nejsou jeho sloučeniny toxické, vyskytuje se v nich v mocenství  $\text{Bi}^{3+}$  a méně často jako  $\text{Bi}^{5+}$ .

Bismut se nerozpouští v neoxidujících kyselinách, protože je to ušlechtilý prvek. Snadno se však rozpouští především v kyselině chlorovodíkové za přítomnosti i malých množství oxidačních činidel ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ...).

S kyselinou dusičnou a sírovou reaguje bez vývoje vodíku:



S lučavkou královskou reaguje za vzniku chloridu bismutitého:



Za normální teploty je bismut stálý, za vyšších teplot ochotně reaguje s chlorem, bromem, jodem, sírou, selenem a tellurem. S fluorem se přímo slučuje na fluorid bismutičný  $\text{BiF}_5$  až při teplotě nad  $600^\circ\text{C}$ . Již při teplotě  $70^\circ\text{C}$  reaguje s oxidem dusičitým za vzniku dusičnanu bismutitého.

V červeném žáru shoří namodralým plamenem na oxid bismutitý  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , za žáru se bismut slučuje s většinou prvků.

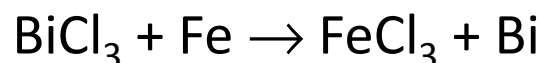
Stabilní sloučeniny tvoří pouze v oxidačním stupni III, vystupuje v nich jako kation bismutitý  $\text{Bi}^{3+}$  nebo jako kation bismutylu  $[\text{BiO}]^+$ . Sloučeniny bismutu v oxidačním stupni V jsou nestálé a chovají se jako silná oxidační činidla. Ve sloučeninách s elektropozitivnějšími prvky může vystupovat s oxidačním číslem -III, např.  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ .

Bismut tvoří s většinou kovů slitiny, které mají nízké teploty tání.

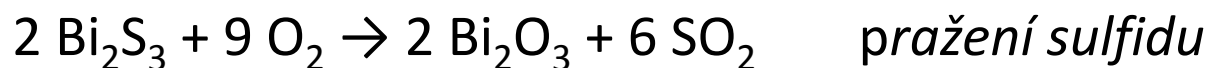
V přírodě se vyskytuje ve formě sulfidů, např.  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  - bismutinit

## Výroba

Loužení sulfidických rud pomocí  $\text{HCl}$ , z výluhu se bismut sráží železem:



Redukce uhlíkem po pražení bismutinitu



Tavení bismutinitu se železem



Při těchto pochodech je bismut ještě značně znečištěn příměsemi, které byly v rudě, proto se surový bismut musí ještě rafinovat.

Pro získání velmi čistého bismutu lze využít elektrolýzu tavenin jeho sloučenin.

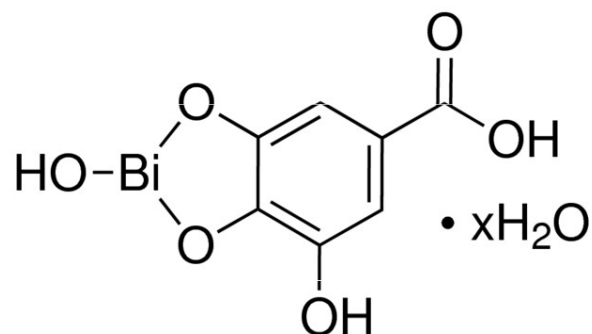
## **Použití**

Nízkotající slitiny: Woodův kov (b.t. cca 70 °C), Lipowitzova slitina (b.t. cca 60 °C), Roseův kov (b.t. 94 °C).

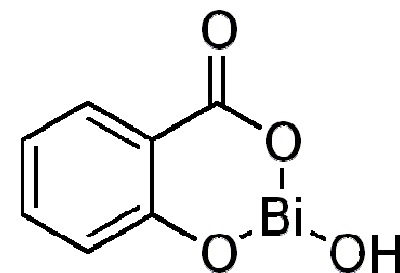
Velmi nízké teploty tání, často i pod teplotou varu vody, se využívá při **konstrukci automatických hasicích systémů** (tzv. sprinklerů), které jsou montovány do výškových budov a automaticky začnou rozprašovat vodu při náhlém nárůstu teploty v okolí.

Vzhledem ke své nízké toxicitě se bismut stále častěji používá jako **náhrada olova** v nejrůznějších aplikacích – především jako složka pájek pro instalátérské práce, ale i při výrobě střeliva a broků nebo při přípravě glazur.

Bismut je důležitou součástí **kosmetických a lékařských přípravků**: např. zásaditá sůl kyseliny gallové se používá na zásyp ran, sloučeniny bismutu se používají i jako léky proti syfilidě a jako součást desinfekčních prostředků a léků používaných při léčení žaludečních a střevních chorob (např. bismutitá sůl kyseliny salicylové).



hydrát subgallátu bismutu



subsalicylát bismutu

Po dlouhou dobu byl bismut  $^{209}\text{Bi}$  pokládán za stabilní, podléhá však  $\alpha$  rozpadu s poločasem přibližně  $2 \times 10^{19}$  let. Je to jeden z nejpomaleji se přeměňujících přirozených radioizotopů.



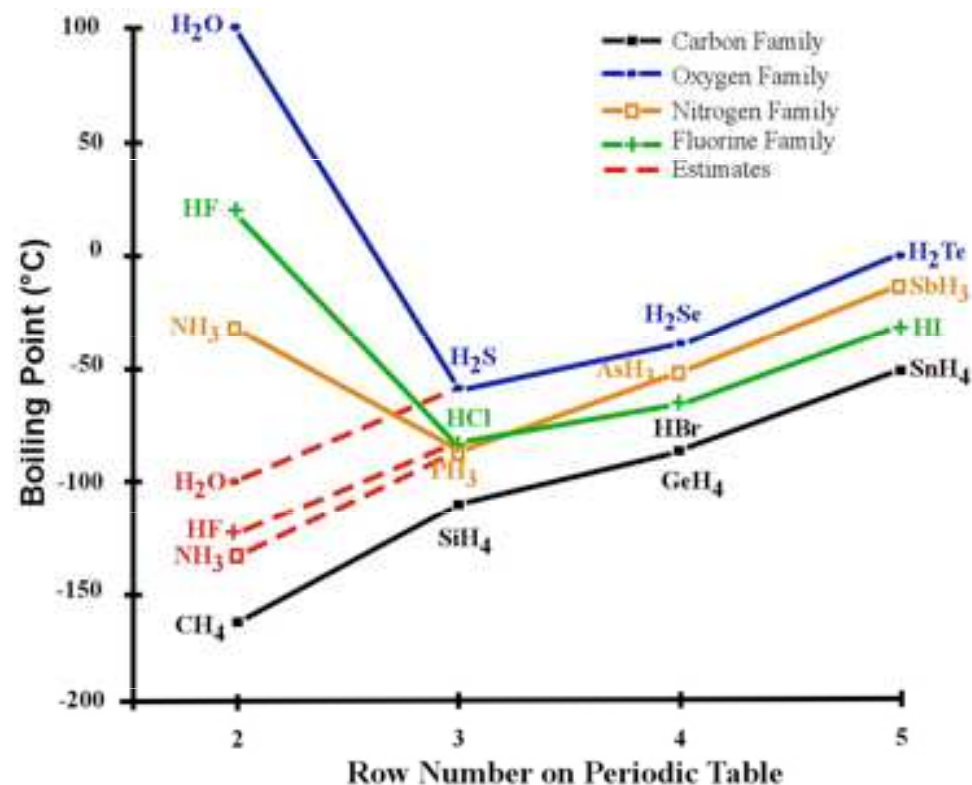
# Hydridy

$\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$  a  $\text{BiH}_3$

- všechny hydridy mají tvar trojboké pyramidy
- snadno zkapalnitelné jedovaté plyny s ostrým zápachem
- směrem od lehčích homologů k těžším vzrůstá bod varu (s výjimkou  $\text{NH}_3$  v důsledku vodík. vazeb)
- stejným směrem vzrůstá redukční účinek a toxicita

4A	5A	6A	7A
$\text{CH}_4$ Neither acid nor base	$\text{NH}_3$ Weak base $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HF}$ Weak acid $K_a = 6.8 \times 10^{-4}$
$\text{SiH}_4$ Neither acid nor base	$\text{PH}_3$ Very weak base $K_b = 4 \times 10^{-28}$	$\text{H}_2\text{S}$ Weak acid $K_a = 9.5 \times 10^{-8}$	$\text{HCl}$ Strong acid
		$\text{H}_2\text{Se}$ Weak acid $K_a = 1.3 \times 10^{-4}$	$\text{HBr}$ Strong acid

→ Increasing acid strength (horizontal arrow)  
↓ Increasing acid strength (vertical arrow)



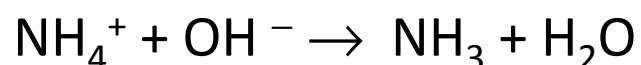
# Hydridy dusíku

## Amoniak (čpavek, NH<sub>3</sub>)

- bezbarvý plyn štiplavého zápachu, ve vyšších koncentracích toxický, dobře rozpustný ve všech polárních rozpouštědlech s neutrální nebo kyselou reakcí za vzniku amonného kationtu NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

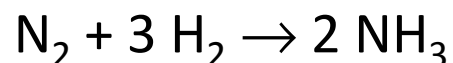
### Příprava:

-působením hydroxidů alk. kovů na amonné soli :



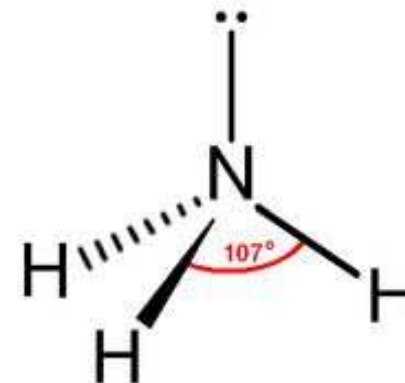
### Výroba:

Haberův proces - syntéza z prvků:



T= 400 - 500°C, p = 10 MPa -100 MPa, katal: α-železo + oxidy: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$\Delta H_{298}^0 \text{ K} = - 46,2 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow$  rovnováha nejpříznivější za nízkých teplot, avšak i s katalyzátorem za lab. teploty probíhá reakce pomalu  $\Rightarrow$  používaná teplota 400 – 500 °C je kompromisem mezi rychlostí reakce a rovnovážnou koncentrací amoniaku.



## Amoniak jako nevodné rozpouštědlo

b.v. =  $-33,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , b.t. =  $-77,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$\text{NH}_3$  má vysoké vypařovací teplo ( $1,367\text{ kJ/mol}$ )  $\Rightarrow$  odpařováním se silně ochlazuje  
(používá se jako chladivo)

Fyzikální vlastnosti amoniaku jsou podobné vodě, kapalný amoniak je dobré polární rozpouštědlo.

Disociace:  $2\text{ NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$

Iontový součin amoniaku:

$$K_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 10^{-30} \text{ (pro vodu při } 25^{\circ}\text{C } K_v = 10^{-14})$$

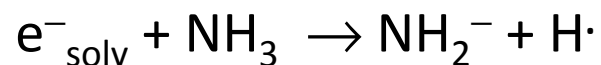
V amoniaku působí soli amonné (např.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) jako **kyseliny**;

x

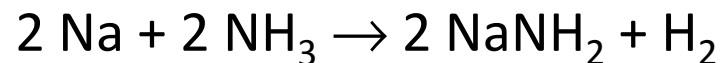
Amidy (např.  $\text{NaNH}_2$ ), imidy (např.  $\text{Li}_2\text{NH}$ ) a iontové nitridy (např.  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ) vykazují vlastnosti **zásad**.

V amoniaku se rozpouštějí alk. kovy a Ca, Sr a Ba na **modré roztoky**. Vedle částic kovů obsahují též ionty kovů a solvované elektrony, tyto roztoky jsou dobré vodiče el. proudu a velmi silná redukční činidla.

- vzniklé solvat. elektrony reagují s amoniakem:



celkově lze vyjádřit reakci rovnicí:



## Voda vs. amoniak

AgBr tvoří v kapalném amoniaku rozpustný komplexní anion  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \times \text{BaBr}_2$  je nerozpustný a lze jej prostředím kapalného amoniaku vysrážet.

Amoniak je Lewisova báze  $\Rightarrow$  dobrý ligand (nukleofilní charakter), s ionty přechodných kovů (elektrofilní charakter) tvoří ochotně komplexy

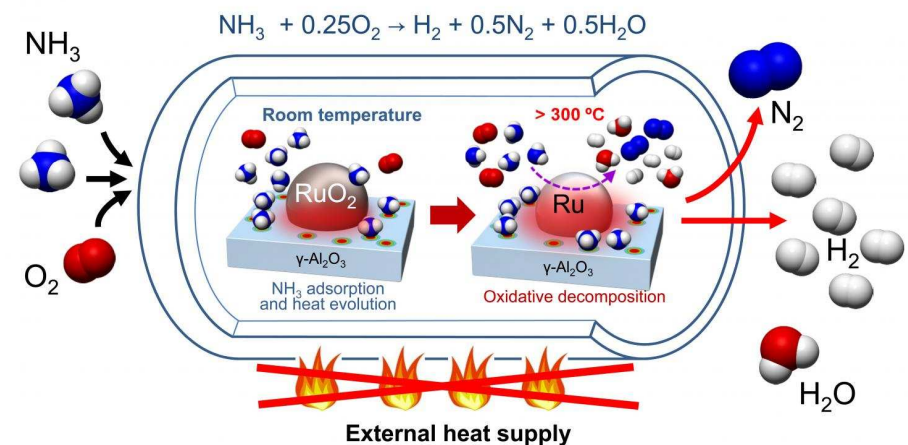
## Komerčně dostupný amoniak:

99 % resp. 99,8 % v ocelových tlakových lahvích se žlutým pruhem,  
25 % vodný roztok (roztok hydroxidu amonného)

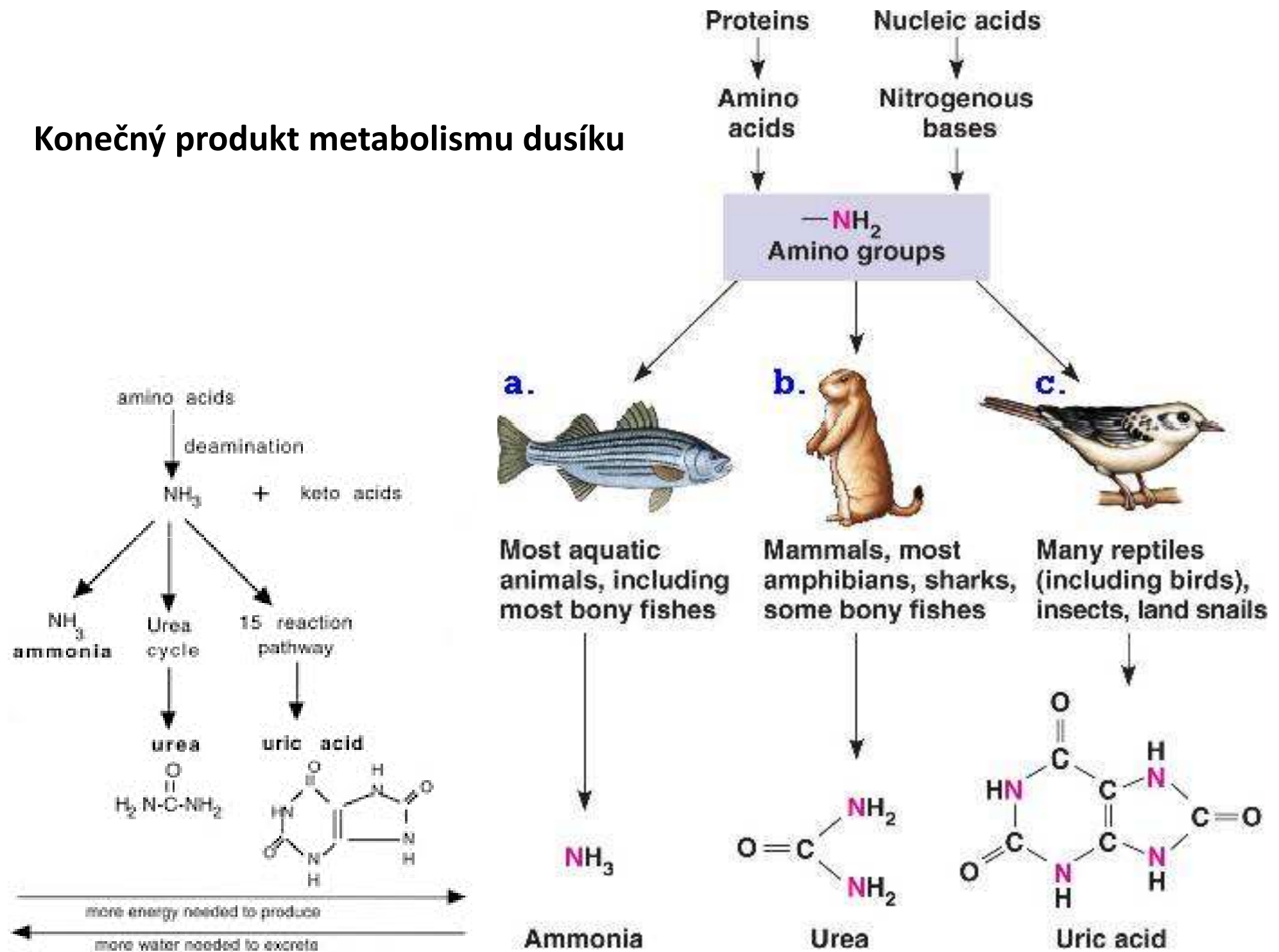


Amoniak je důležitá surovina chemického průmyslu, slouží jako

- prekurzor pro výrobu hnojiv,  $\text{HNO}_3$ , výbušnin a léčiv,
- chladivo (v průmyslových chladicích systémech a na zimních stadionech),
- čisticí a bělicí v textilním a dřevařském průmyslu.
- výroba čistého „carbon-free“ vodíku



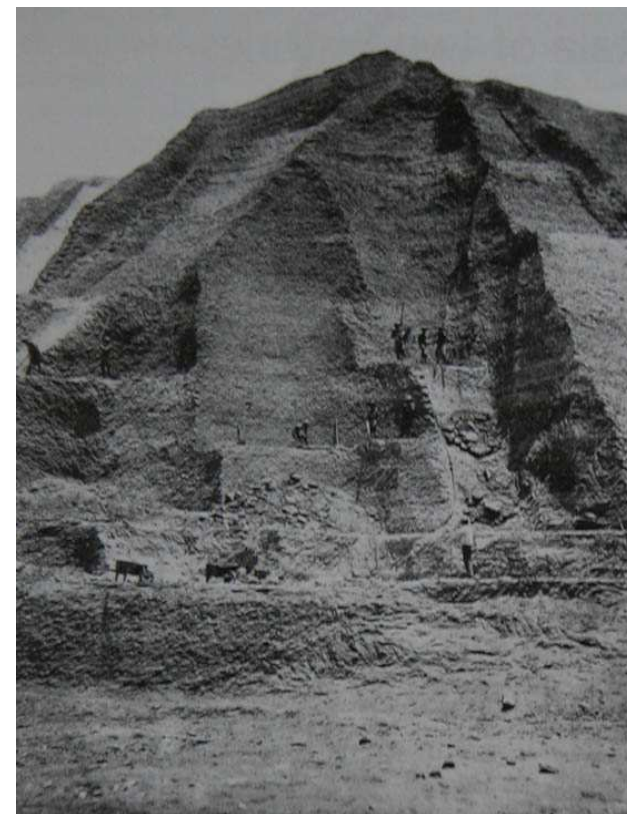
# Konečný produkt metabolismu dusíku



# Guano

= nahromaděný trus mořských ptáků či netopýrů, který se postupně za velmi dlouhou dobu nashromáždil do mohutných vrstev.

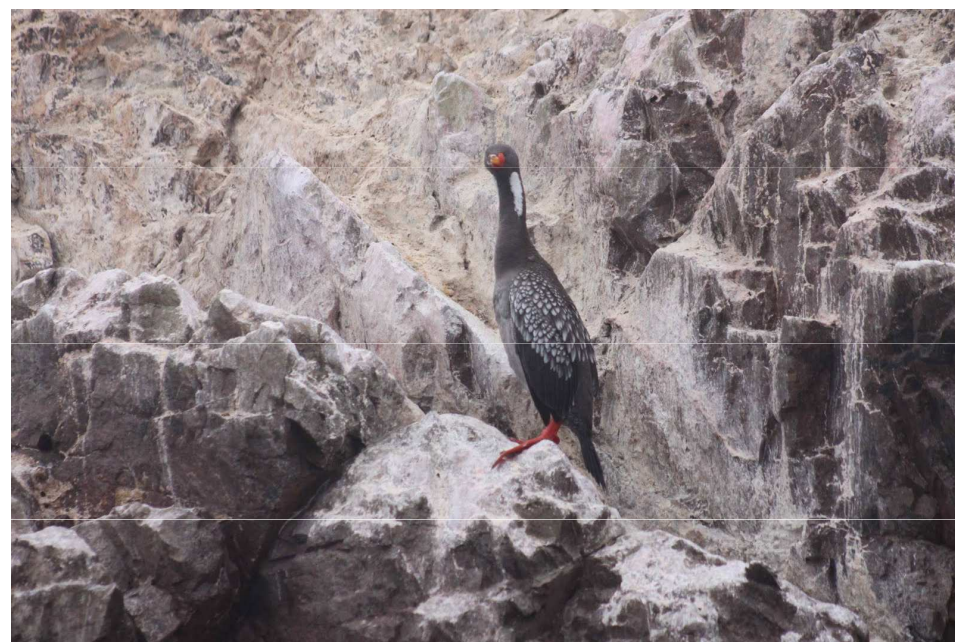
Obsahuje zejména dusičnany, močovinu a uráty (8-16 % N), fosfáty (8-12 %) a minerální soli (2-3 %).



Netopýří guano

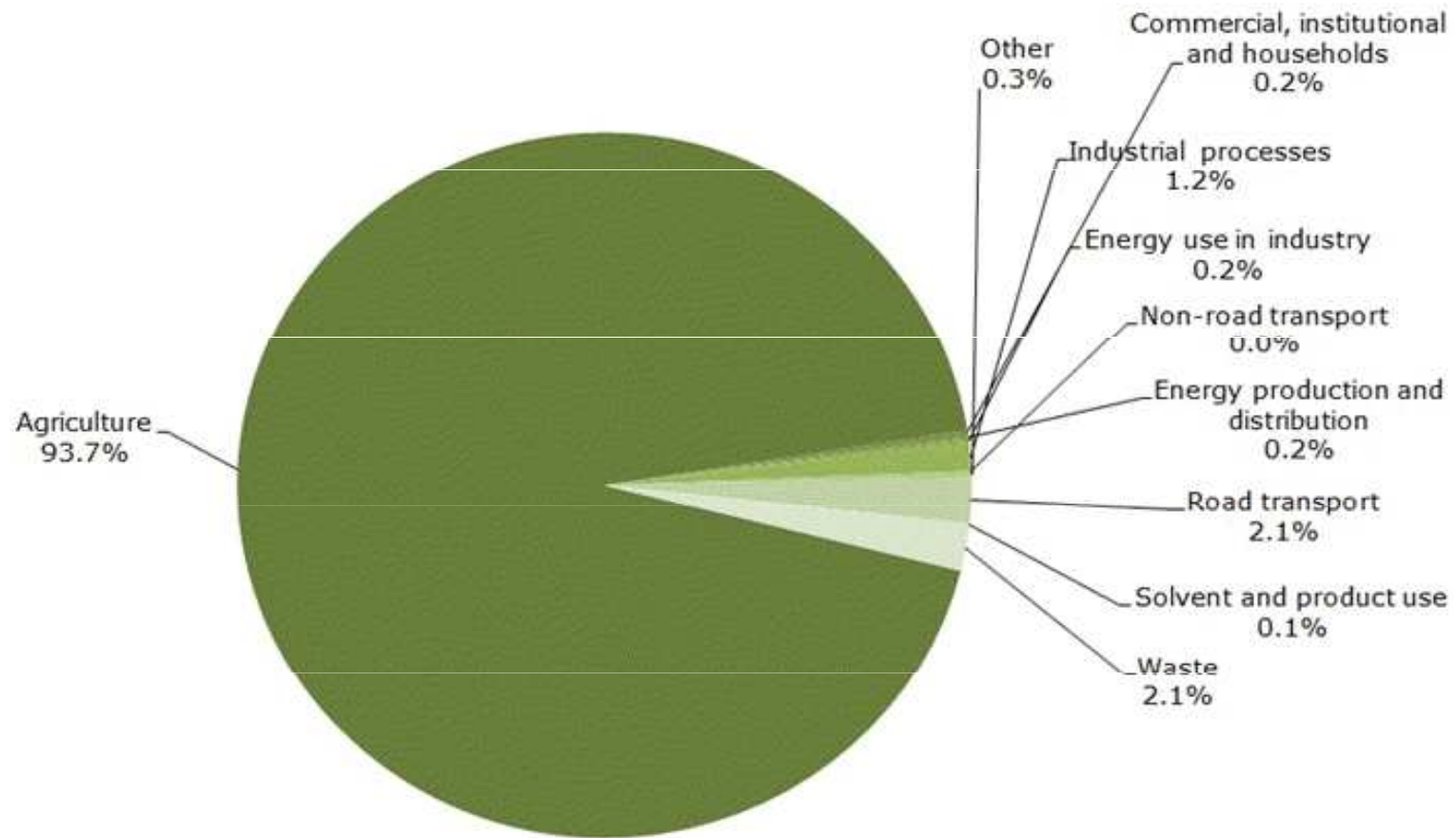


Ptačí guano



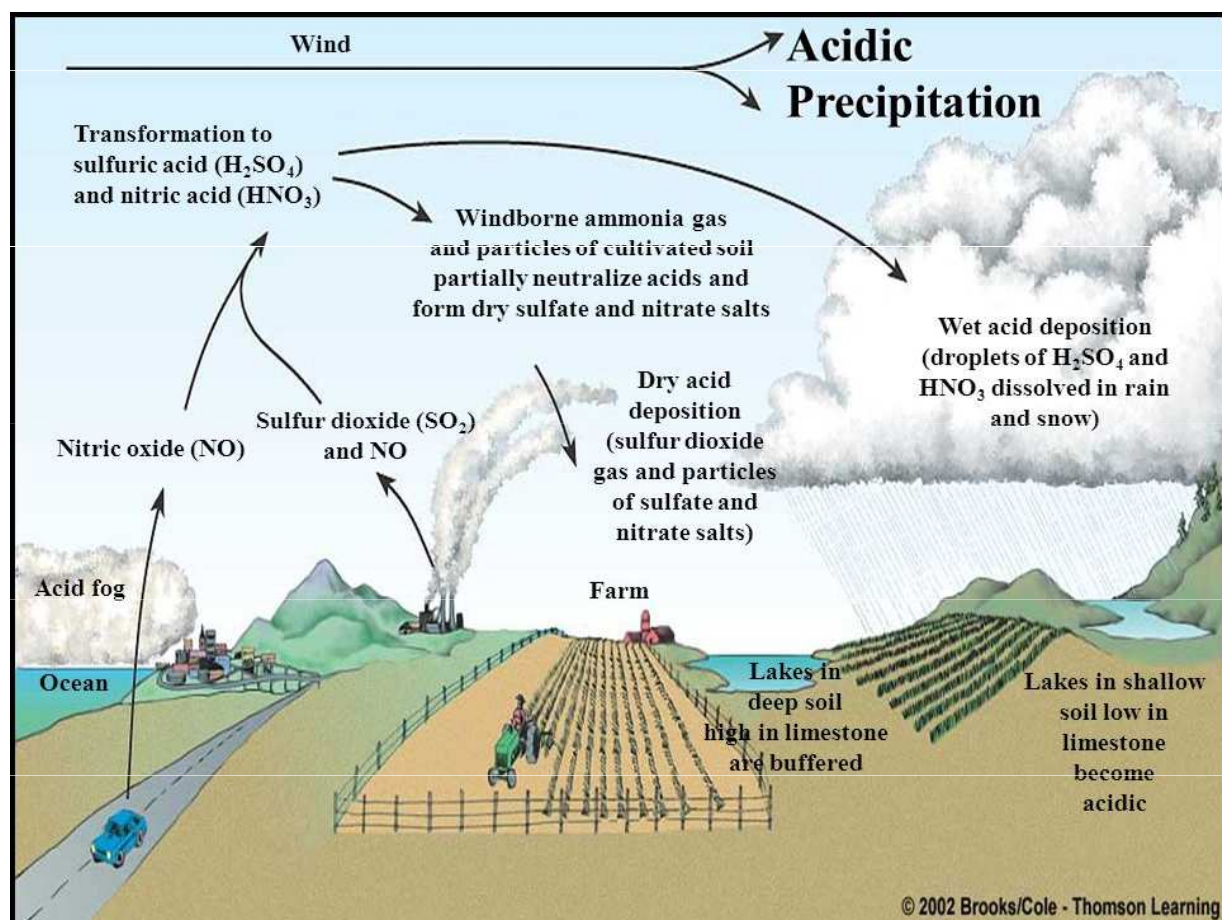
Ostrov Chincha u pobřeží Peru

**Chov hospodářských zvířat** má významný podíl na celkových celorepublikových emisích  $\text{NH}_3$  (v roce 2014 tvořil 70,0 %). Hlavním problémem při uvolňování amoniaku do ovzduší je nepříjemný zápach, který je cítit již při nízkých koncentracích. Přítomnost amoniaku vyvolává u lidí i zvířat silné dráždění sliznic zažívacího a dýchacího ústrojí, pokožky a zraku.





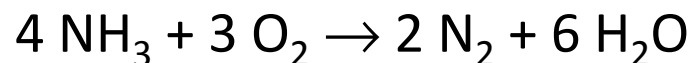
Amoniak, resp. amonný iont ( $\text{NH}_4^+$ ), je v současnosti jedním z **nejdůležitějších polutantů** zatěžujících ekosystémy. Plynný amoniak reaguje s kyselými polutanty ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ) za vzniku amonných solí (pevný aerosol). Amonný iont je také přítomen ve srážkách (déšť, mlha, rosa). Působením čpavku dochází k eutrofizaci přírodních nebo přírodě blízkých ekosystémů. Pro vodní organizmy (zejm. ryby a obojživelníky) je amoniak toxický i v nízkých koncentracích. Vlivem čerpání amoniaku rostlinami a mikroorganismy ve formě amonného iontu, při kterém se do prostředí výměnou dodávají protony, dochází k sekundární acidifikaci půd.



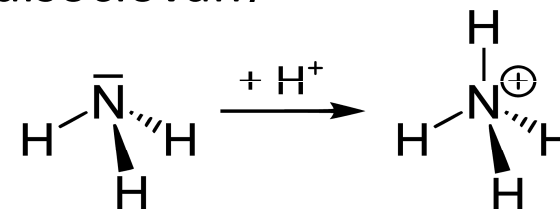
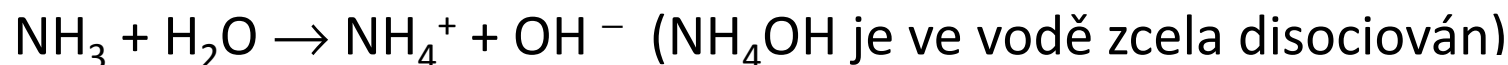
## Reakce amoniaku

### Reakce amoniaku s dikyslíkem:

- na vzduchu nehořlavý, v čistém kyslíku hoří žlutým plamenem, za vyšších tlaků probíhá reakce amoniaku s dikyslíkem explozivně
- podle reakčních podmínek oxidace vzniká  $N_2$  nebo  $NO$ :

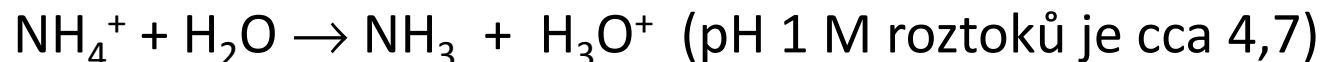


### Roztok amoniaku ve vodě:



### Amonné soli ( $NH_4^+$ )

obdoba solí alk. kovů, většinou dobře rozpusté ve vodě, vod. roztoky amonných solí se silnými kyselinami jsou slabě kyselé v důsledku hydrolyzy:



Zahříváním amonné soli těkají za disociace, např. chlorid amonný (salmiak):

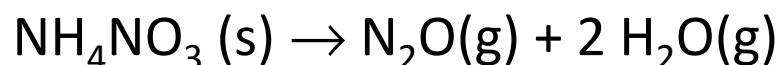


## Dusičnan amonný

- za mírných teplot (do 300 °C) disociuje reversibilně:



- za vyšších teplot nastává ireversibilní rozklad:



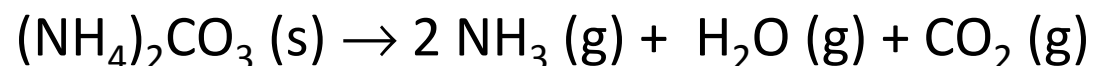
BASF, Oppau, 1927

výbuch dusičnanu amonného



## Uhličitan amonný

- snadný a úplný rozklad na plynné složky už při 60 °C:



## Síran amonný

hnojivo (snižuje pH půdy), vzniká při odstraňování  $\text{NH}_3$  ze vzduchu.

# Dusičnan amonný

Před explozí

Po explozi



## Amidy (azanidy), imidy a nitridy

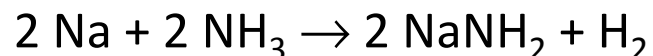
Postupnou náhradou atomů vodíku v molekule amoniaku atomem kovu, nebo skupinou vzniklou z oxokyseliny odtržením -OH skupiny, se odvozují

amidy (-NH<sub>2</sub>)

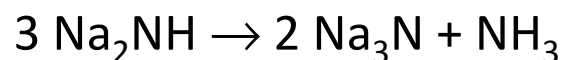
imidy (=NH)

nitridy (≡N)

**Amidy alkalických kovů** (Li, Na, K) jsou pevné krystalické látky, připravují se rozpouštěním alkalických kovů v kapalném NH<sub>3</sub> za platinové černě jako katalyzátoru:



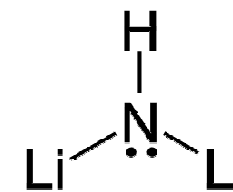
zahřátím se amidy rozkládají na amoniak a na **imidy**, imidy se dále rozkládají na amoniak a **nitridy**:



Silné zásady, použití v organické syntéze pro nukleofilní substituce, polymerace, apod.

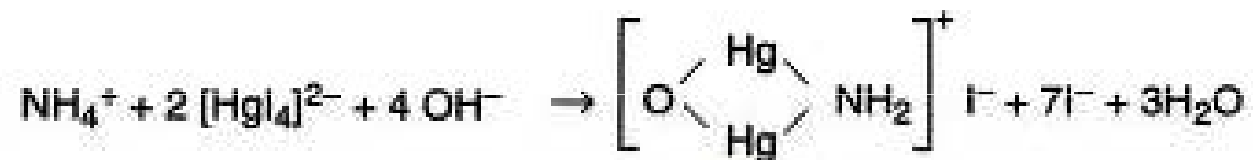
**Komplexy přechodných kovů s amido ligandem** se často vyrábějí reakcí metateze solí nebo deprotonací komplexů kovových aminů.

**Imid lithný** je silně bazický a deprotonuje i některé extrémně slabé kyseliny, jako je metan a amoniak (díky velmi lokalizovanému zápornému náboji na dusíku, který nese dva formální náboje). Používá se v organické a organokovové chemii, byl též zkoumán jako materiál pro skladování vodíku.



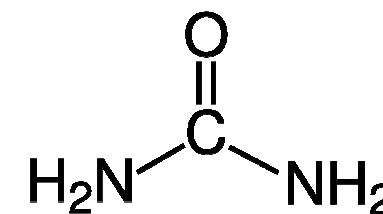
**Amidochlorid rtuťnatý** ( $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ ) je velmi dobře rozpustná a toxická sloučenina rtuti.

**Amidojodortuť** (jodid Millonovy báze) je hnědá sraženina, produkt Nesslerovy reakce pro důkaz amoniaku.

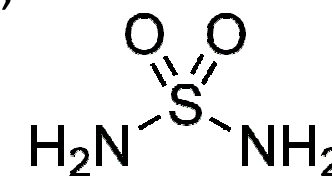


## Amidy kyselin

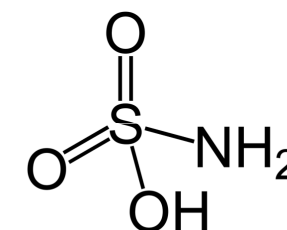
**Močovina** (diamid kyseliny uhličitě) – konečný metabolit dusíku vyšších obratlovců; výroba krmiv a hnojiv, redukce emisí  $\text{NO}_x$ , kosmetika, zubní pasty, hasicí přístroje.



**Sulfamid** (diamid kyseliny sírové, také amid sulfurylu) se používá v syntéze léčiv. Vyrábí se reakcí sulfurylchloridu s amoniakem.



**Kyselina sulfamová** (kys. amidosírová, kys. amidosulfonová) - součást čistících prostředků; výroba barviv a pesticidů.

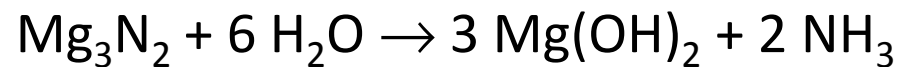


# Nitridy

binární sloučeniny dusíku především s kovy (t.j. méně elektronegativními prvky) lze je rozdělit do 2 hlavních skupin:

iontové (ion  $N^{3-}$ ):

$Li_3N$ ,  $Mg_3N_2$ ,  $Ca_3N_2$ ,  $Sr_3N_2$ ,  $Ba_3N_2$ , ...; hydrolyzují se za vzniku amoniaku:

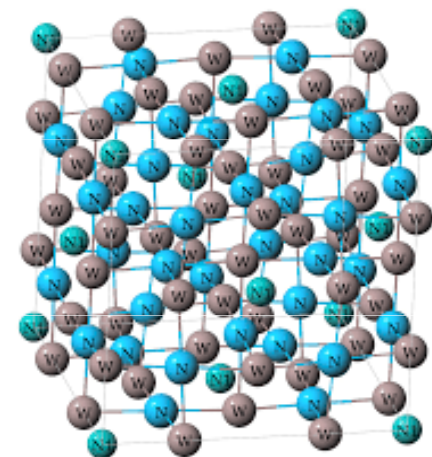
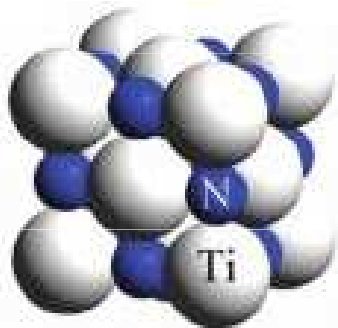
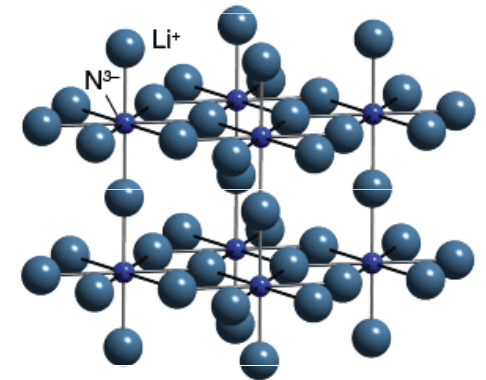


kovalentní

$BN$ ,  $(CN)_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $P_3N_5$ ,  $S_4N_4$

intersticiární:

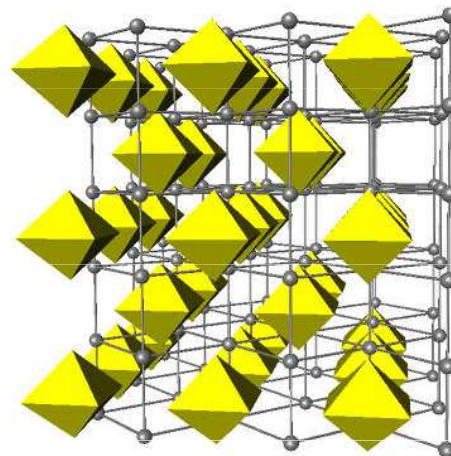
vytvářejí je především přechodné kovy (Ti, V, Cr, Mo, Ni, Ta), atomy dusíku jsou zabudovány do mřížky kovu. Mají proměnlivé složení; chemicky netečné, tvrdé, mají vysoké body tání.



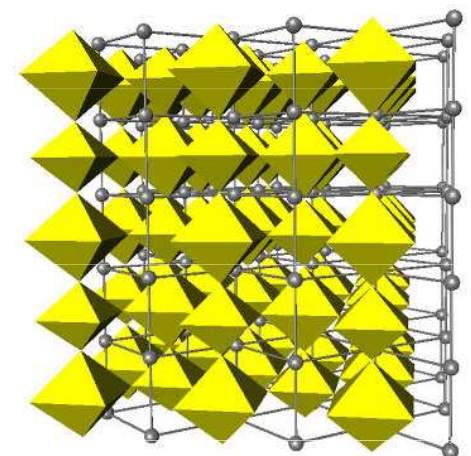
## Nitridování

je chemické vytvrzení povrchu zušlechtěné oceli nasycením dusíkem. Tímto způsobem se zpracovávají předem zušlechtěné (kalené a popuštěné) a na hotovo opracované ocelové díly, které mají odolávat zvýšenému otěru, jako jsou: ozubená kola, vačky, činné části nástrojů, čepy hřídelů pro kluzná ložiska, apod.

Povrch se nasycuje atomárním dusíkem, získaným např. rozkladem čpavku na vodík a dusík, při teplotě přibližně 500 - 550 °C. Vzhledem k uvedené teplotě lze nitridovat pouze oceli, které mají teplotu popouštění vyšší. Nitridovaná ocel také musí obsahovat legury, které nitridaci podporují a tvrdé nitridy vytvářejí. Těmi jsou zejména hliník a **chrom**, ale také **molybden**, **nikl**, **vanad** a **titan**. V povrchové vrstvě oceli (do 0,1 mm) vznikají velmi tvrdé nitridy, které zvyšují její tvrdost.



$\text{Fe}_{16}\text{N}_2$

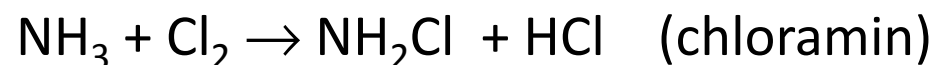


$\text{Fe}_4\text{N}$

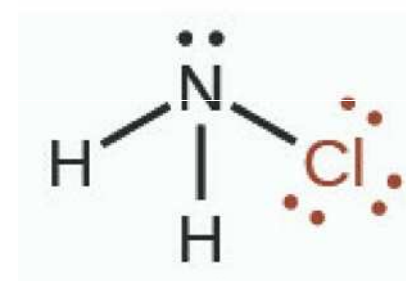


# Aminy

Náhradou vodíku v amoniaku atomem elektronegativnějšího prvku se odvozují **aminy**, např.:

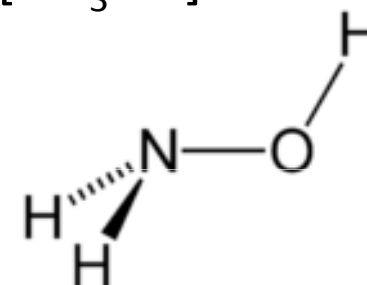


**Chloramin (NH<sub>2</sub>Cl)** se v nízké koncentraci běžně používá pro dezinfekci vody ve veřejných vodovodních sítích jako alternativa chlorování. NH<sub>2</sub>Cl má menší tendenci reagovat s organickými materiály, voda upravená chloraminem postrádá zápach chloru typický pro chlorovanou vodu a má lepší chuť.



## Hydroxylamin (NH<sub>2</sub>OH)

- bílá krystalická látka, nestálá, hygroskopická
- slabá zásada - se silnými kyselinami tvoří stálé soli hydroxylaminia [NH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>
- značně jedovatý, redukční činidlo
- dobré koordinační schopnosti (zřetelně nukleofilní charakter)



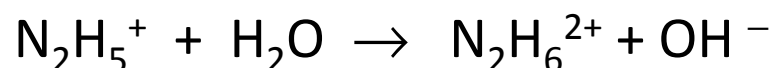
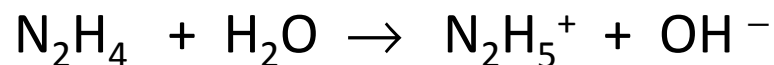
## Hydrazin (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)

bezbarvá kapalina slabého čpavého zápachu, podobného čpavku, jedovatá, silně zásaditá, tedy žíravá. Připravuje se reakcí vodného roztoku amoniaku s roztokem chlornanových solí, např. chlornanu sodného podle rovnice



Fyzikální vlastnosti hydrazinu jsou velmi podobné vodě, chemické jsou však velmi odlišné. S vodou tvoří krystalický monohydrát, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O.

- slabá zásada, poskytuje dvě řady solí hydrazinia:

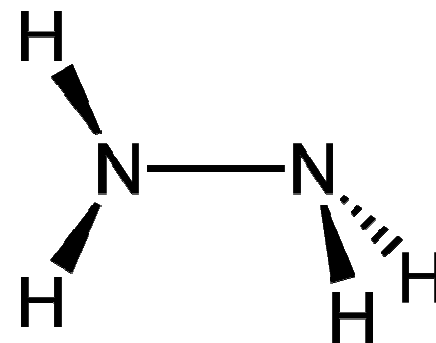


- bezvodý hydrazin je bezbarvá kapalina

- na vzduchu hoří za vývoje tepla na dusík a vodu

- komerčně se dodává jako hydrazin hydrochlorid (chlorid hydrazinia [N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]Cl dříve psaný jako adukt N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·HCl - původ obchodního názvu)

- v zásaditých roztocích je hydrazin silné redukční činidlo

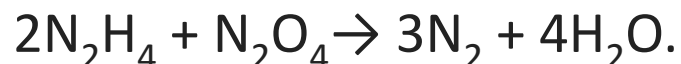


## Hydrazin (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)

Nejvíce hydrazinu se spotřebuje jako **palivo v raketových motorech**. Používá se jako jednosložková pohonná látka (monopropelant), kde se využívá jeho rozkladu na vodík a dusík na katalyzátorech podle rovnice



nebo jako jedna ze složek dvousložkové pohonné látky (bipropelant), přičemž jako okysličovadlo se nejčastěji používá **oxid dusičitý**; spalování probíhá dle rovnice



Směs hydrazinu s oxidem dusičitým je hypergolická, tj. uvedená reakce započne automaticky po smíchání obou složek pohonné látky. Proto při použití této směsi jsou raketové motory jednodušší, neboť nepotřebují zážehový systém. Méně často se jako okysličovadlo používá dýmavá kyselina dusičná (směs zvaná „dáblův jed“) nebo kapalný kyslík.

Vzhledem k vysokému bodu varu hydrazinu se jedná o tzv. **skladovatelnou pohonnou látku** (na rozdíl např. od kapalného vodíku). Na druhou stranu je nevýhodou jeho vysoký bod tání; proto se často používá jeho směs s dimethylhydrazinem, která se nazývá Aerozin-50 a tuhne hluboko pod bodem mrazu.

## Azidovodík (kyselina azidovodíková, $\text{HN}_3$ )

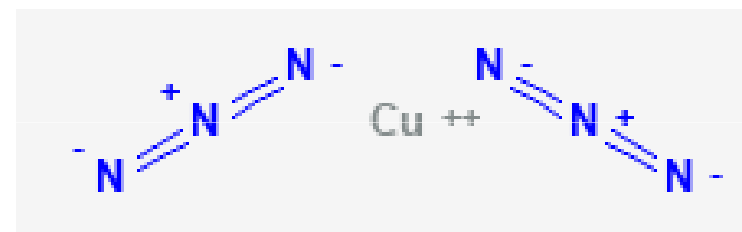
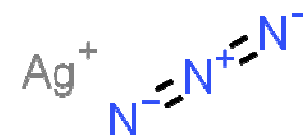
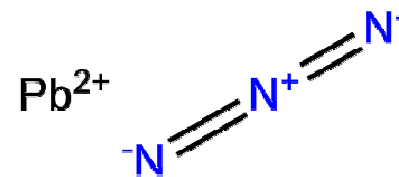
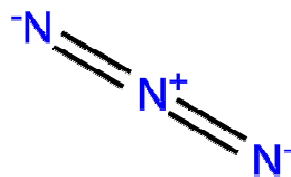
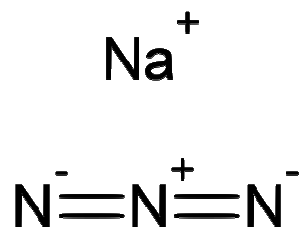
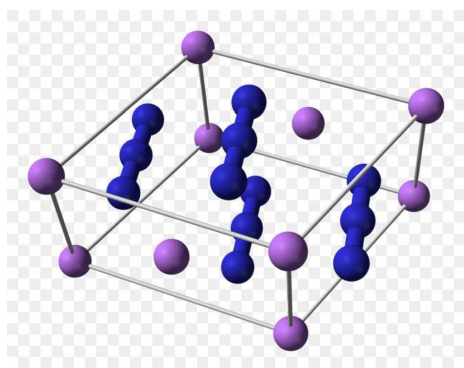
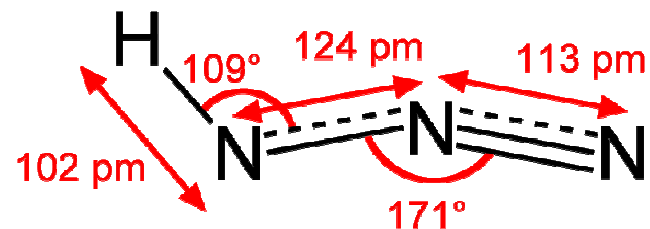
- bezbarvá, jedovatá a explozivní kapalina, slabá jednosytná kyselina:



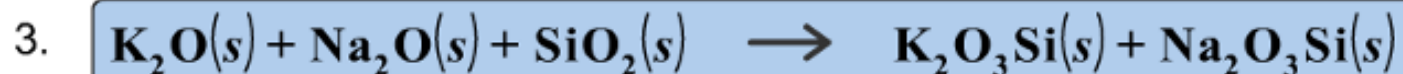
## Azidy $\text{N}_3^-$

- azidy alkalických kovů jsou stálé, rozkládají se na prvky až po zahřátí, azidy těžkých kovů vybuchují při nárazu (např.  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  se používá do rozbušek)

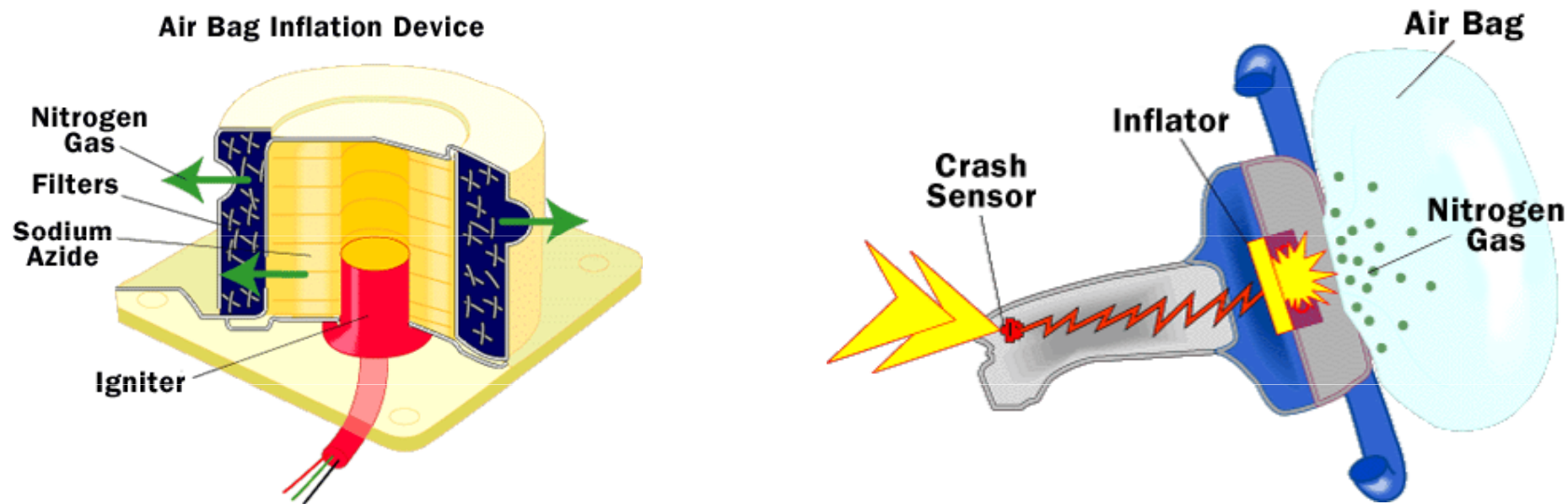
**Azid sodný** je poměrně stálý, dá se bez rozkladu tavit. Pokud se  $\text{NaN}_3$  dostane do styku se stříbrem, mědí nebo olovem, může vést k tvorbě explozivních nebo toxických sloučenin (azid měďnatý, azid stříbrný, azid olovnatý). Při styku se silnými kyselinami se uvolňuje kyselina azidovodíková.



Snadného rozkladu azidu sodného se využívá při konstrukci **automobilových airbagů**.

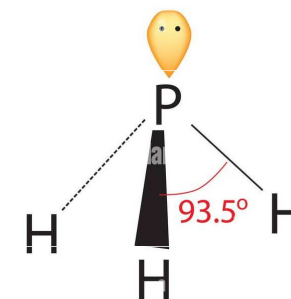


Vzniklý dusík okamžitě naplní airbag, zatímco kovový sodík je přeměněn reakcí s dusičnanem draselným ( $\text{KNO}_3$ ) a oxidem křemičitým ( $\text{SiO}_2$ ) na bezpečnou formu silikátového „skla“.



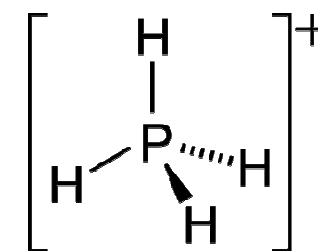
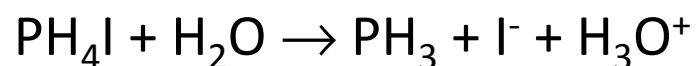
## Fosfan (fosfin, PH<sub>3</sub>)

- bezbarvý plyn, odporně páchnoucí, velmi jedovatý, ve vodě méně rozpustný, nad 150 °C se vznítí, se vzduchem tvoří výbušnou směs, vodný roztok nevykazuje zásadité chování (na rozdíl od NH<sub>3</sub>), ale je schopen reagovat s kyselinami za vzniku fosfoniových solí:



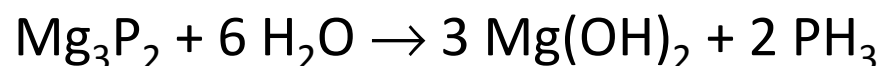
## Fosfoniové sloučeniny (PH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

- soli fosfonia (PH<sub>4</sub><sup>+</sup>) jsou analogií amonných solí, velmi málo stálé, rozkládají se i vodou:

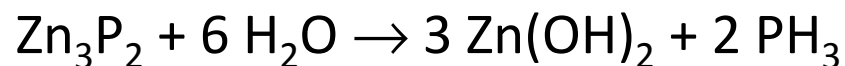


## Fosfidy (P<sup>3-</sup>)

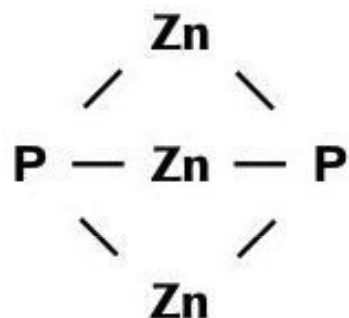
- analogie k nitridům
- fosfidy silně elektropozitivních kovů jsou odvozeny od fosfanu
- při reakci s vodou uvolňují fosfan:



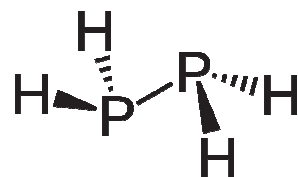
Kovové fosfidy, zejména **fosfid zinečnatý**, se používají jako rodenticidy. Kyselina v trávicí soustavě hlodavce reaguje s fosfidem za vzniku toxického plynného fosfanu. Podobně se využívají také fosfid hlinitý a vápenatý.



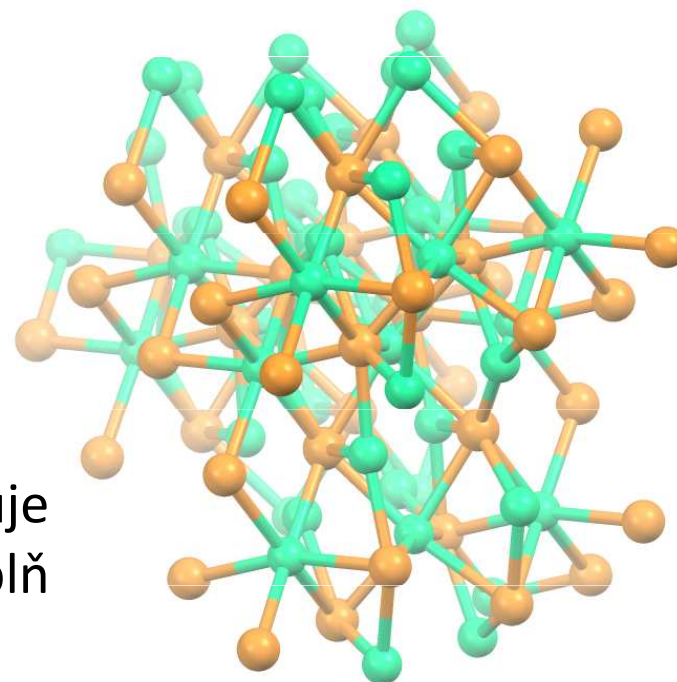
*Rodenticidní fosfid zinečnatý* mívá podobu černého prášku obsahující 75 % fosfidu a 25 % vlnanu antimonylo-draselného („dávivý vinný kámen“), emetika, které způsobuje zvracení při náhodném požití člověkem nebo domácími zvířaty. Je však účinný proti potkanům, myším, morčatům a králíkům, kteří nemají zvracivý reflex.



$\text{Zn}_3\text{P}_2$  je také polovodič, použití ve fotovoltaických článcích.



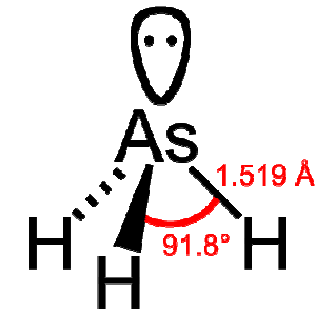
**Fosfid vápenatý**  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  po styku s vodou uvolňuje samozápalný **difosfan**  $\text{P}_2\text{H}_4$  a používá se jako náplň signalizačních prostředků pro námořnictvo.



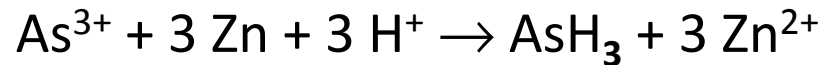
## Arsan (arsin, arsenovodík, AsH<sub>3</sub>)



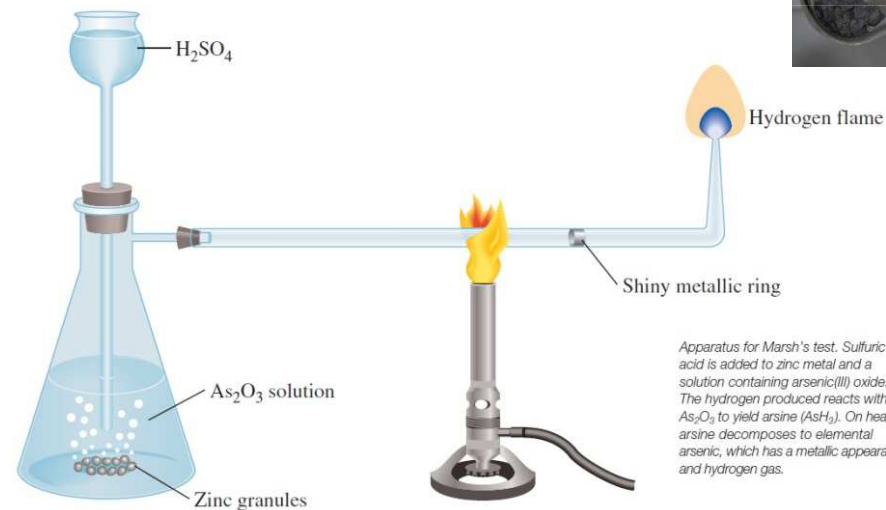
- bezbarvý plyn, páchnoucí, silně jedovatý
- silné redukč. činidlo, nemá zásaditý charakter (netvoří AsH<sub>4</sub><sup>+</sup>)



Snadno se rozkládá v prvky již mírným zvýšením teploty, to se využívá k citlivému důkazu stop arsenu tzv. Marshovou zkouškou založenou na redukci sloučenin arsenu ve vodném roztoku:



a následném tepelném rozkladu vznikajícího arsenu:

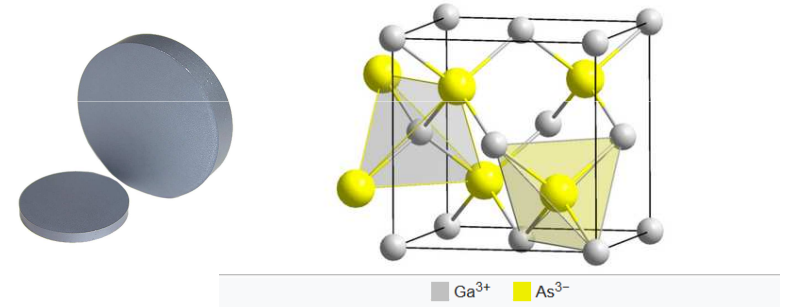




## Arsenidy

Je známa řada arsenidových minerálů, např. nikelin ( $\text{NiAs}$ ) a skutterudit ( $\text{CoAs}_3$ ), často vyskytují jako nečistoty v sulfidických rudách.

Mnohé arsenidy nepřechodných kovů se používají jako polovodiče, například arsenid gallitý  $\text{GaAs}$ .



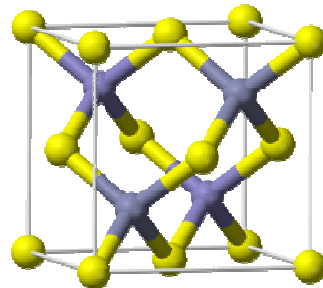
## Stiban (antimonovodík, $\text{SbH}_3$ ) a bismutan (bismutovodík, $\text{BiH}_3$ )

mají podobné vlastnosti jako  $\text{AsH}_3$ , jsou velmi nestálé.

## Antimonidy, diantimonidy a polyantimonidy

Mezi známé antimonidy patří izolované ionty  $\text{Sb}^{3-}$  (v  $\text{Li}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ), činky  $\text{Sb}_2^{4-}$  (v  $\text{Cs}_4\text{Sb}_2$ ), kratší řetězce antimonu (např.  $\text{Sb}_6^{8-}$  v  $\text{SrSb}_3$ ), nekonečné spirály  $(\text{Sb}^-)_n$  (v  $\text{NaSb}$ ,  $\text{RbSb}$ ), planární čtyřčlenné prstence  $\text{Sb}_4^{2-}$ , klece  $\text{Sb}_7^{3-}$  v  $\text{Cs}_3\text{Sb}$  a anionty ve tvaru sítě  $\text{Sb}_3^{2-}$  v  $\text{BaSb}_3$ .

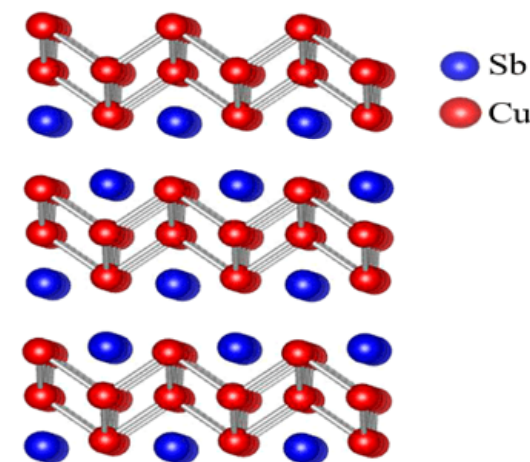
**InSb** je polovodič.



Jsou známy antimonidové minerály, např.  
breithauptit (NiSb)  
cuprostibit (Cu<sub>2</sub>Sb)  
stibiopalladinit (Pd<sub>5</sub>Sb<sub>2</sub>).



Cu<sub>2</sub>Sb

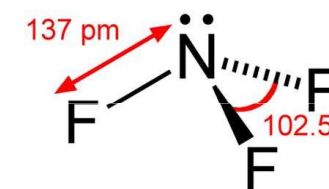
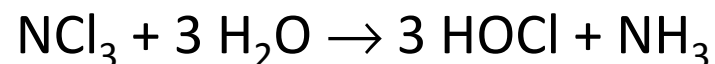


**Bismutidy** jsou spíše intermetalické sloučeniny, které obsahují částečně kovové a částečně iontové vazby.

## Halogenidy dusíku

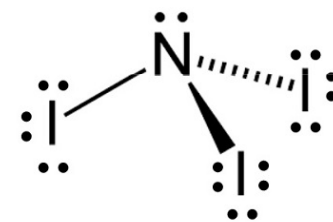
- existují trihalogenaminy (NX<sub>3</sub>, odvozené od amoniaku) a halogenazidy (XN<sub>3</sub>, odvozené od azidovodíku)
- s výjimkou NF<sub>3</sub> jsou velice reaktivní, nestálé až explozivní látky.

NCl<sub>3</sub>, NBr<sub>3</sub> a NI<sub>3</sub> jsou explozivní látky, vznikají halogenací kapalného NH<sub>3</sub>, hydrolyticky se rozkládají:

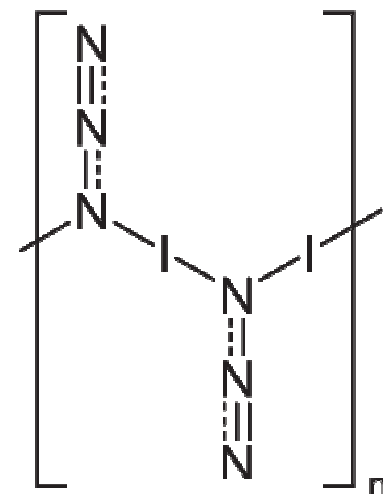


**Fluorid dusitý** je nehořlavý plyn bez barvy a zápachu. Používá se mj. při výrobě plazmových obrazovek, solárních panelů a displejů z kapalných krystalů, také jako selektivní činidlo při leptání oxidu křemičitého.

**Trijodamin** (jododusík, jodid dusitý) je černo-zelená krystalická chemická sloučenina kovového lesku, řadí se mezi třaskaviny. Suchý je velice citlivý a exploduje i při velmi slabém mechanickém podnětu.



**Jodazid** ( $\text{IN}_3$ ) je výbušná, za běžných podmínek polymerní žlutá pevná látka. Uchovává se v dichlormethanu se sušidlem, stopy vody způsobují rozklad. Používá se v organické syntéze.

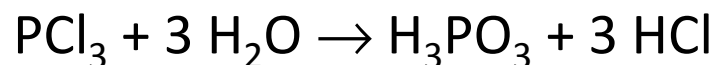


# Halogenidy fosforu

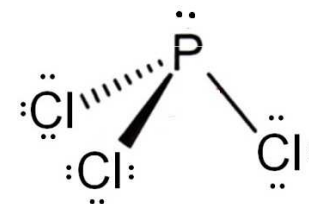
## Halogenidy fosforité $PX_3$

-s výjimkou fluoridu se halogenidy připravují přímým slučováním halogenu s fosforem

$PCl_3$  - kapalina, prudce se hydrolyzující na kyselinu fosforitou:



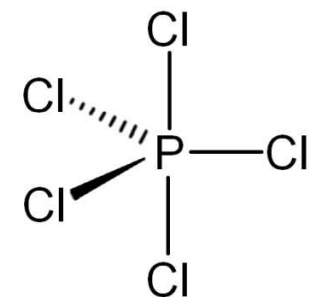
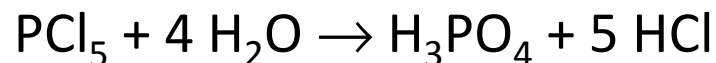
(meziproduktem je chlorid fosforylu  $POCl$ )



## Halogenidy fosforečné $PX_5$

-vznikají přímým slučováním halogenidů fosforitých s odpovídajícími halogeny

-nejznámější je  $PCl_5$ , bílá krystal. látka, vodou hydrolyzuje přes  $POCl_3$  na kyselinu fosforečnou:



## Halogenidy arsenu

- analogické chem. chování, stejně jako u ostatních prvků 5. podskupiny existují všechny trihalogenidy (s tvarem trojbokého jehlanu), z pentahalogenidů existuje pouze  $\text{AsF}_5$  (tvar trojbokého dvojjeblanu)

## Halogenidy antimonu

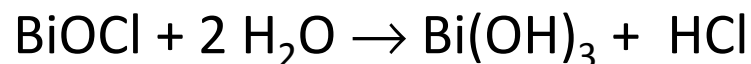
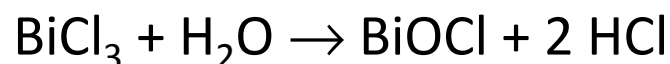
- analogické chem. chování, z pentahalogenidů existuje jen  $\text{SbF}_5$  a  $\text{SbCl}_5$

**Chlorid antimoničný** ( $\text{SbCl}_5$ ) vzniká reakcí Sb s nadbytkem chloru, ve vodě hydrolyzuje na kyselinu hexahydroxoantimoničnou  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ , která se však nedá získat v pevném stavu.

## Halogenidy bismutu

- analogické chem. chování, z pentahalogenidů existuje jen  $\text{BiF}_5$

**Chlorid bismutitý**  $\text{BiCl}_3$  - ve vodném roztoku hydrolyzuje:



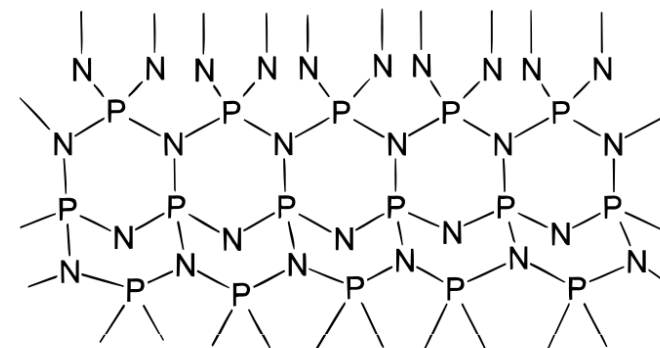
**Chlorid-oxid bismutitý** je meziproduktem (intermediátem) hydrolyzy

# Sloučeniny dusíku a fosforu

## Pentanitrid trifosforu ( $P_3N_5$ )

= bezbarvá amorfní látka.

Příprava:



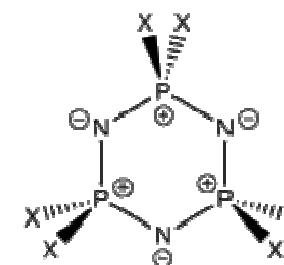
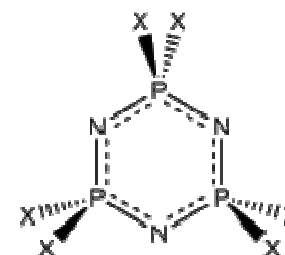
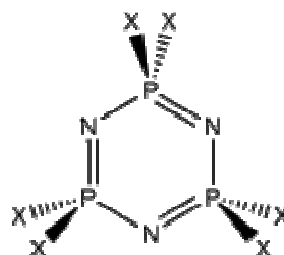
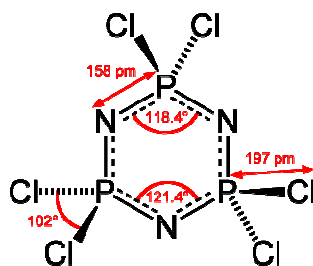
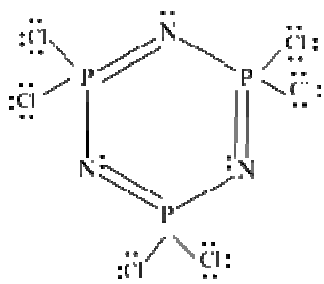
Při teplotě cca 800 °C se rozkládá na bezbarvý **nitrid fosforitý** PN , který

Při nižších teplotách polymeruje

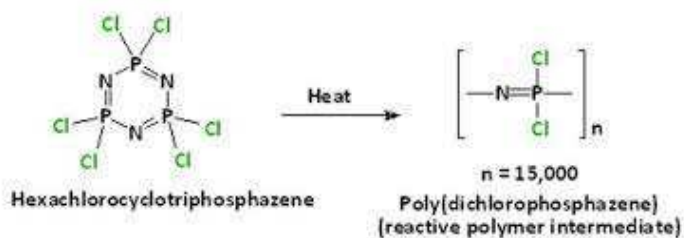
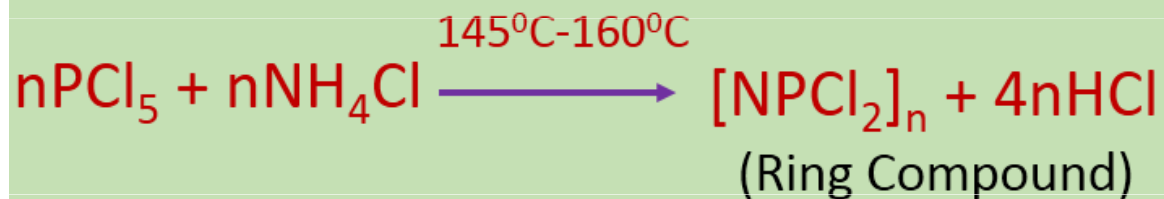


## Fosfazeny

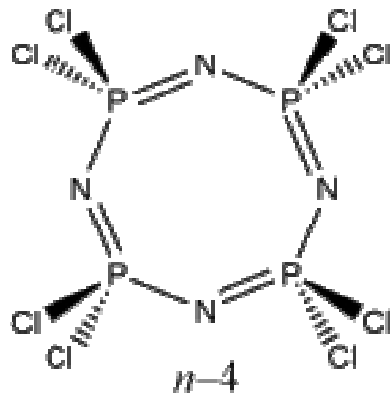
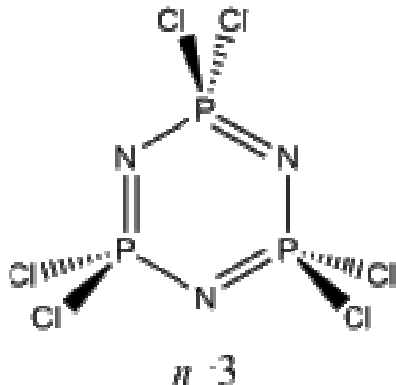
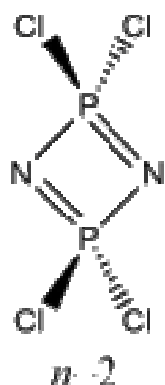
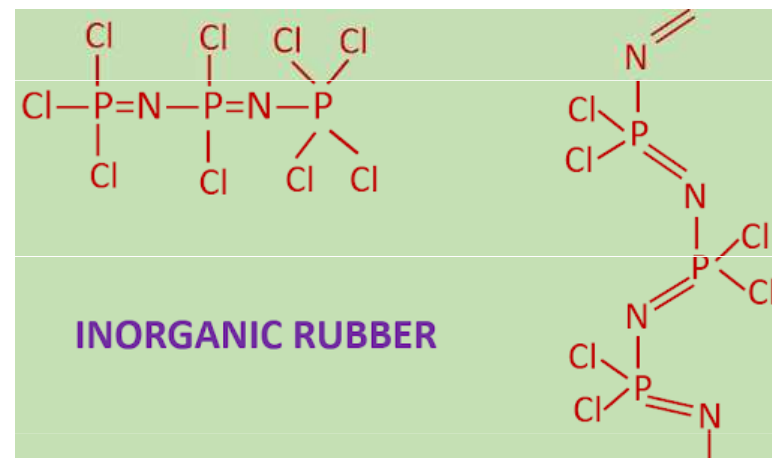
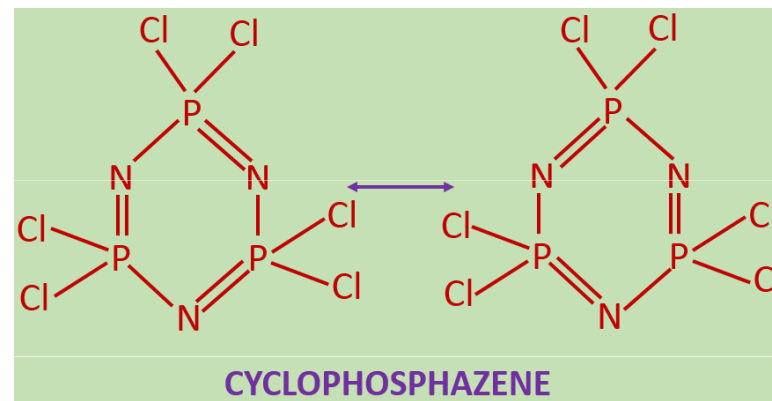
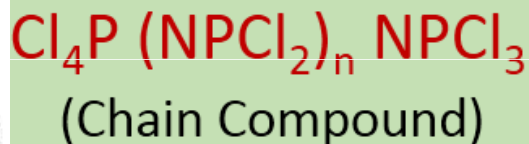
jsou tvořené řetězci nebo cykly z atomů fosforu a dusíku, v nichž se pravidelně střídá jednoduchá a dvojná vazba. Nejznámějším představitelem je cyklický trimer **hexachlorocyklotrifosfazen**, který se připravuje reakcí chloridu fosforečného a chloridu amonného.



# Fosfazeny



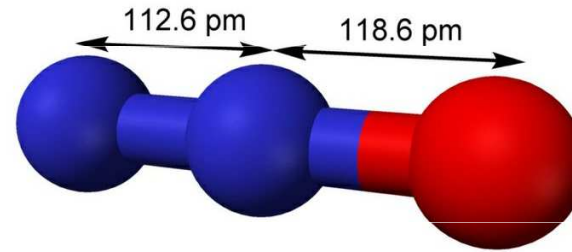
and



Fosfazeny a jejich deriváty nacházejí využití jako pesticidy, kancerostatika, antioxidanty, zpomalovače hoření, apod.

# Oxosloučeniny

## Oxidy dusíku



## Oxid dusný N<sub>2</sub>O

- bezbarvý plyn (v kap. a tuhé fázi

modrý), málo reaktivní, anestetikum "rajský plyn",

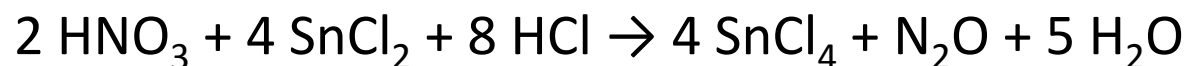
vzniká při rozkladu dusičnanu amonného za vyšší teploty:



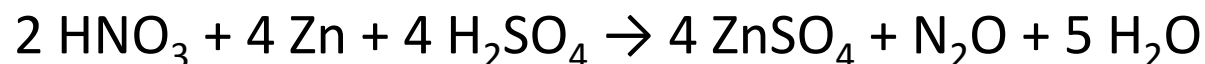
Mnohem bezpečnější je příprava zahříváním směsi alkalického dusičnanu (např. dusičnanu sodného) se síranem amonným



nebo redukcí kyseliny dusičné například chloridem cínatým za přítomnosti kyseliny chlorovodíkové

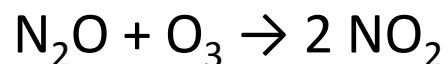


nebo zinkem za přítomnosti kyseliny sírové





Nebezpečný pro ozonovou vrstvu Země , protože se ozonem oxiduje:



Zhruba dvě třetiny celkových ročních emisí (cca 20 milionů tun) se uvolňují z půdy přirozenou cestou a zbývající třetina je výsledkem lidské činnosti.

Oxid dusný také patří mezi skleníkové plyny.

V medicíně se dříve používal ve směsi s kyslíkem (85 % N<sub>2</sub>O + 15 % O<sub>2</sub>) jako **anestetikum** ke krátkodobým narkózám (v porodnictví nebo ve stomatologii).

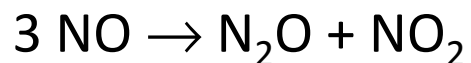
Používá se jako **hnací plyn** v bombičkách na přípravu šlehačky (E 942). K tomuto je vhodný pro svojí rozpustnost v tucích.

V raketových motorech, zejména hybridních, slouží jako **oxidační činidlo**. Někdy se vstříkuje do spalovacích motorů pro zvýšení výkonu, protože jeho rozkladem se získá více kyslíku než ze vzduchu.

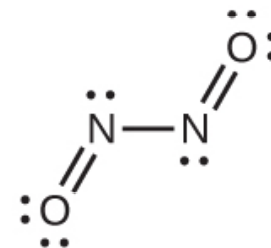
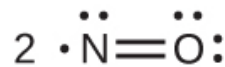
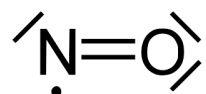


## Oxid dusnatý NO

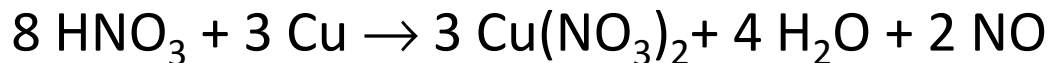
- bezbarvý plyn, středně reaktivní, nepárový elektron (radikál), pro radikál netypické chování: nemá tendenci dimerizovat; snadno se rozkládá:



( $\text{N}^{\text{II}} \rightarrow \text{N}^{\text{I}} + \text{N}^{\text{IV}}$  dismutace, disproportionace)



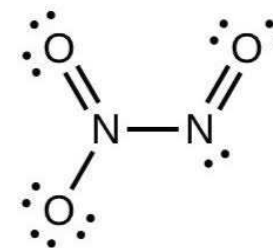
- vzniká při reakcích, kdy  $\text{HNO}_3$  vystupuje jako ox. činidlo:



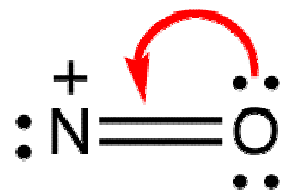
- NO je meziproduktem při výrobě kys. dusičné oxidací amoniaku

*Oxid dusnatý* (NO) ovlivňuje krevní tlak a cévní homeostázu. Tento jev způsobí vazodilataci, inhibici krevních destiček. NO vzniká redukcí dusitanů a dusičnanů a tím se dusičnany a dusitany podílí na kardiovaskulárním zdraví.

**Oxid dusitý  $\text{N}_2\text{O}_3$**  existuje za nízké teploty (b.t. - 102 °C) v pevném stavu, světle modrý, při teplotách vyšších než - 100 °C se uplatňuje reversibilní rozklad:



# Nitrosonium a nitrosyl



nitrosonium  
(nitrosylový kation)



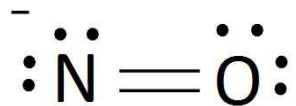
- e



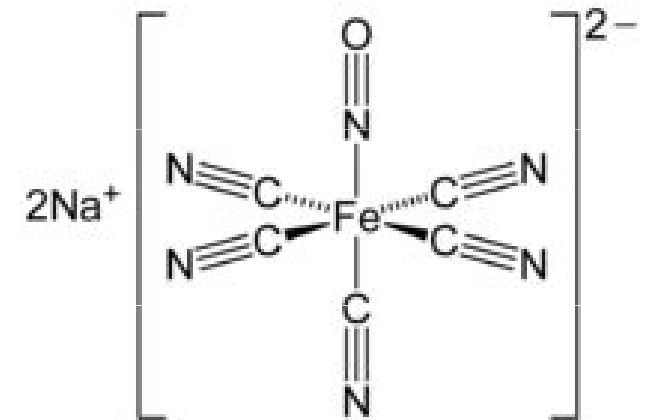
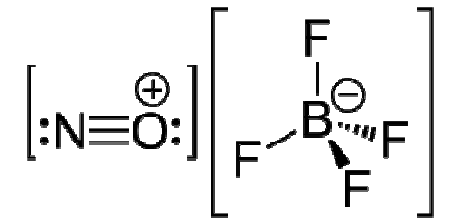
oxid dusnatý



+ e



nitrosyl  
(nitrosylový anion)



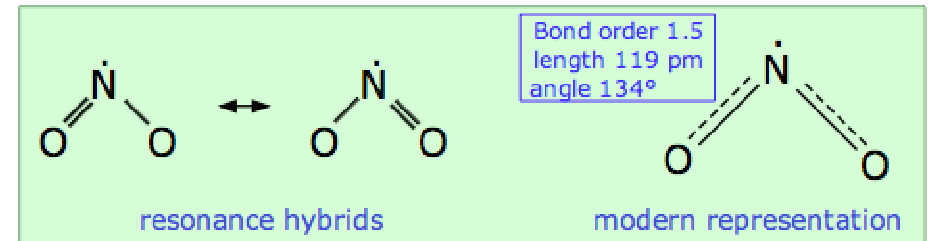
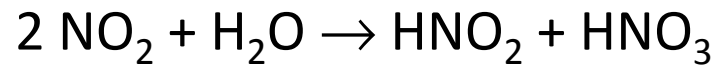
Nitroprusid sodný



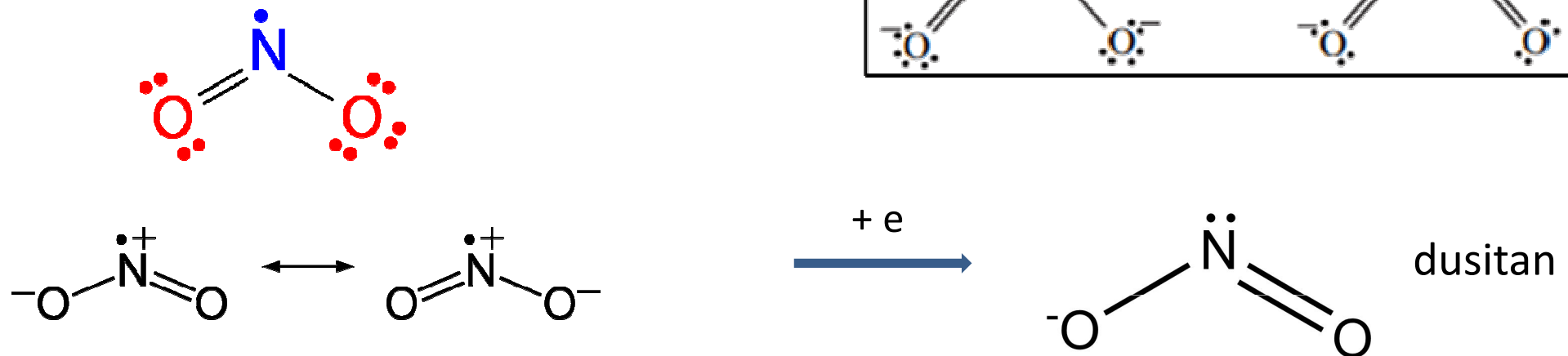
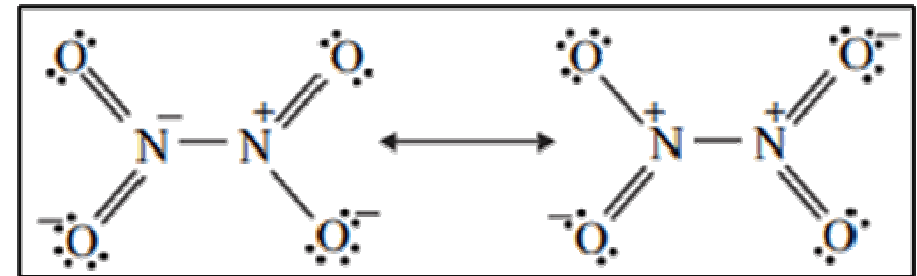
**Oxid dusičitý NO<sub>2</sub>** - existuje ve formě monomeru a dimeru v rovnováze,

která je závislá na teplotě:  $2 \text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$

monomer NO<sub>2</sub> - hnědý plyn působící jako oxidační činidlo; paramagnetický (má nepárový elektron), vykazuje typické vlastnosti radikálů: vysokou reaktivitu, silnou toxicitu; s vodou reaguje:

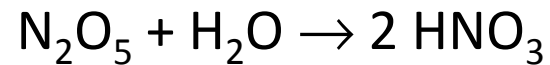


dimer N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, bezbarvá látka (b.t. -11,2 °C, b.v. 21,5 °C), v pevném stavu pouze dimer, kapalina částečně disociována na monomer, při teplotách nad bodem varu výrazný podíl monomeru

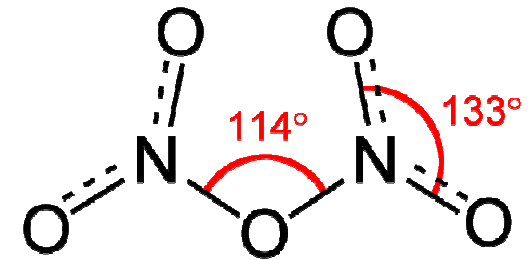
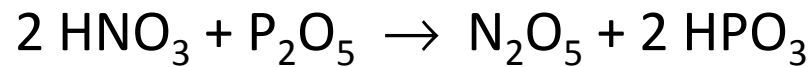


## Oxid dusičný N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

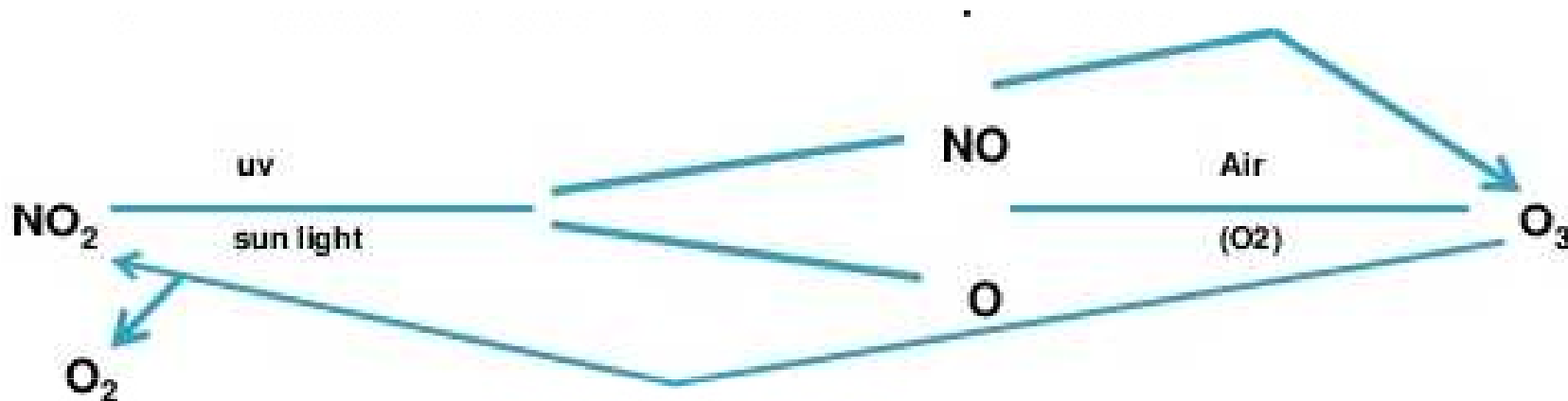
- bezbarvá krystalická látka (b.t. 30 °C), nestálý, snadno se rozkládá na oxid dusičitý a kyslík, někdy i explosivně, je anhydridem kyseliny dusičné:

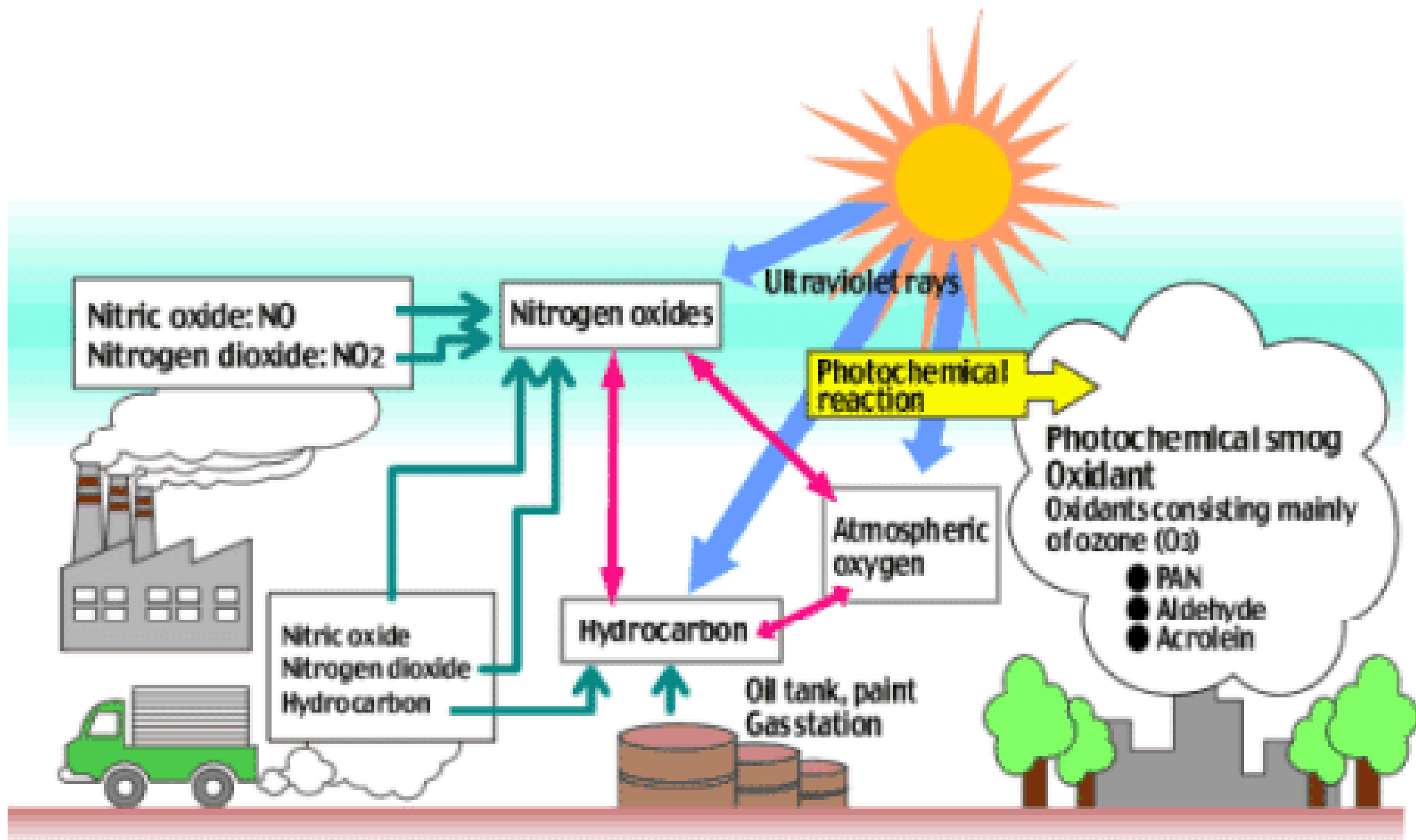


vzniká její dehydratací:



Oxidy dusíku se významně podílejí na vzniku reaktivních forem kyslíku ve **fotochemickém smogu**

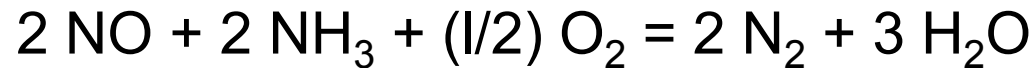
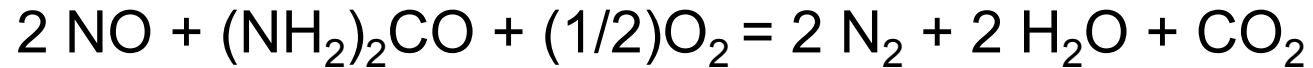




Formula	Resonance Structure	Bond Parameters
$N_2O$	$\ddot{N}=\ddot{N}=\ddot{O} \longleftrightarrow :N\equiv N-\ddot{O}:$	$N - N - O$ 113 pm   119 pm Linear
$NO$	$:\ddot{N}=\ddot{O}:\longleftrightarrow :\dot{N}=\ddot{O}:$	$N - O$ 115 pm
$N_2O_3$		 Planar
$NO_2$		 Angular
$N_2O_4$		 Planar
$N_2O_5$		 Planar

# SCR technologie

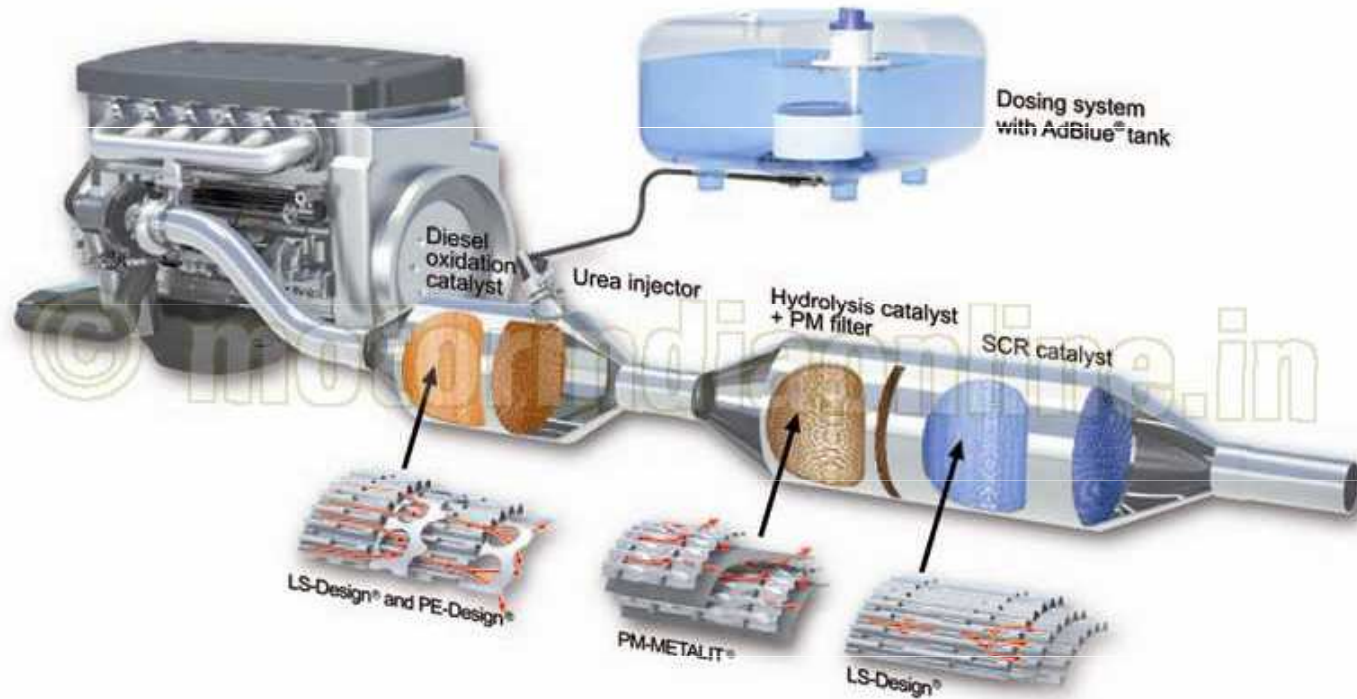
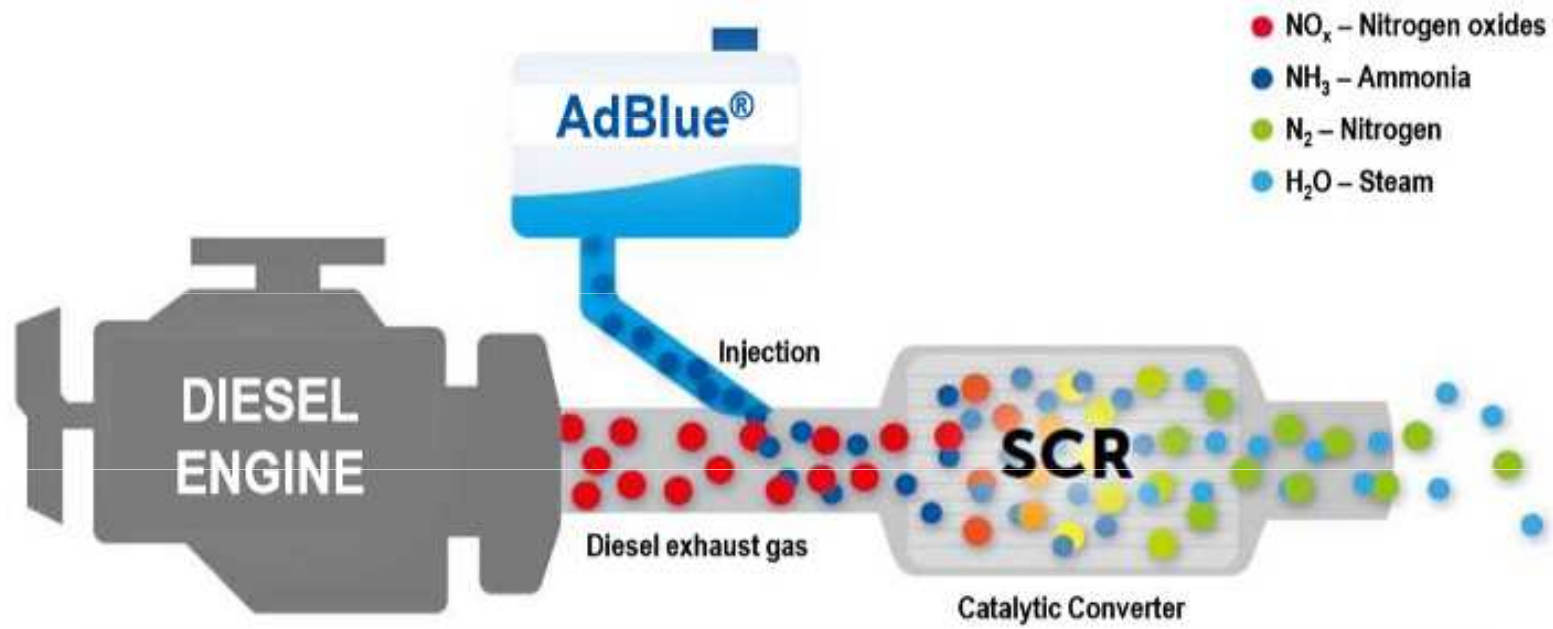
Amoniak vzniká redukcí oxidů dusíku roztokem močoviny.



Technologie se využívá k eliminaci oxidů dusíku v emisích z ***mobilních zdrojů*** (vznětové motory vybavené SCR katalyzátory) a z ***tepelných elektráren***.

Vzniklý amoniak se adsorbuje na elektrárenský popílek a omezuje tak možnost jeho použití jako aditiva do stavebních hmot.

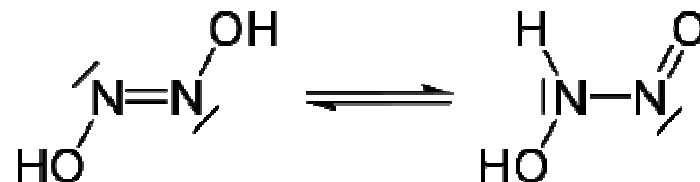




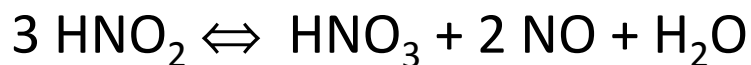
# Oxokyseliny dusíku

**Kyselina didusná -  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$**  - bílá krystalická látka, v suchém stavu výbušná, slabá dvojsytná kyselina, málo stálá v roztoku

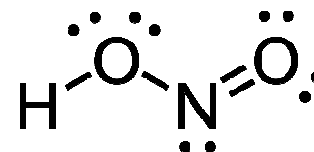
$\text{HO} - \text{N} = \text{N} - \text{OH}$  (trans konfigurace)



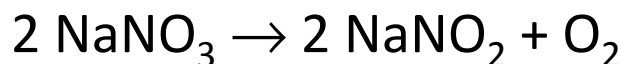
**Kyselina dusitá -  $\text{HNO}_2$**  - středně silná kyselina, ve vodném roztoku rovnováha:



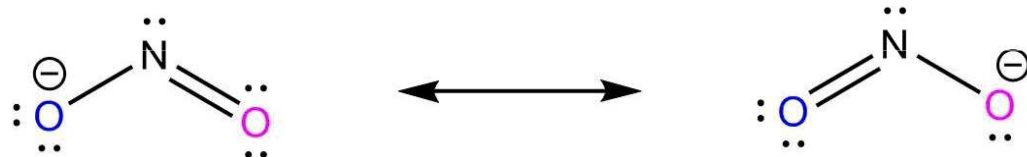
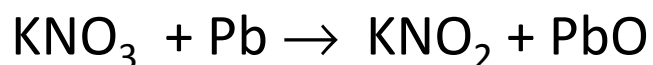
(disproporcionace  $3 \text{N}^{\text{III}} \rightarrow \text{N}^{\text{V}} + 2 \text{N}^{\text{II}}$ )



**Dusitany** - připravují se tepel. rozkladem dusičnanů alk. kovů:

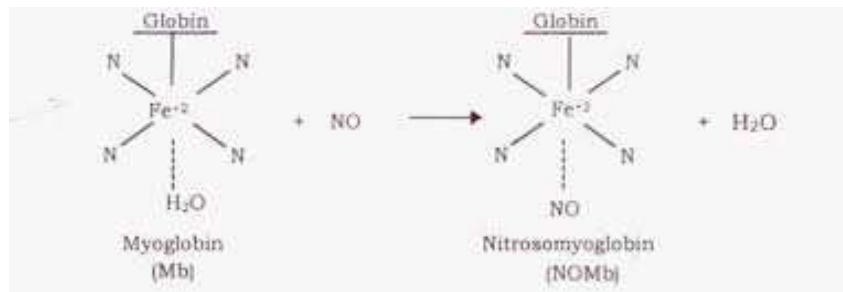
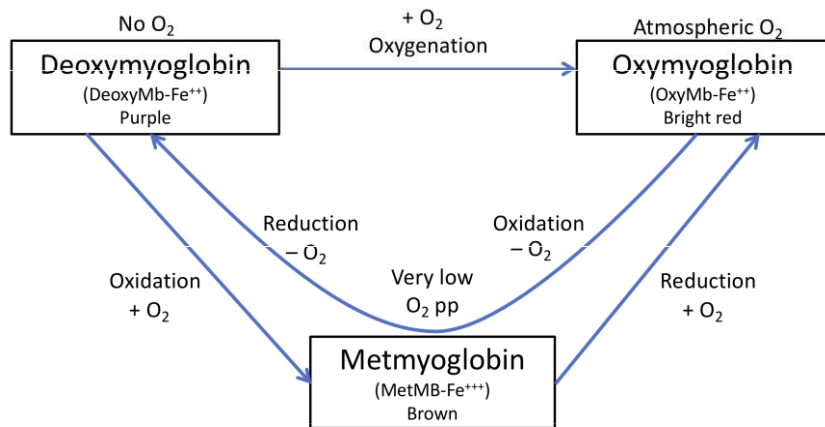


nebo jejich redukcí:

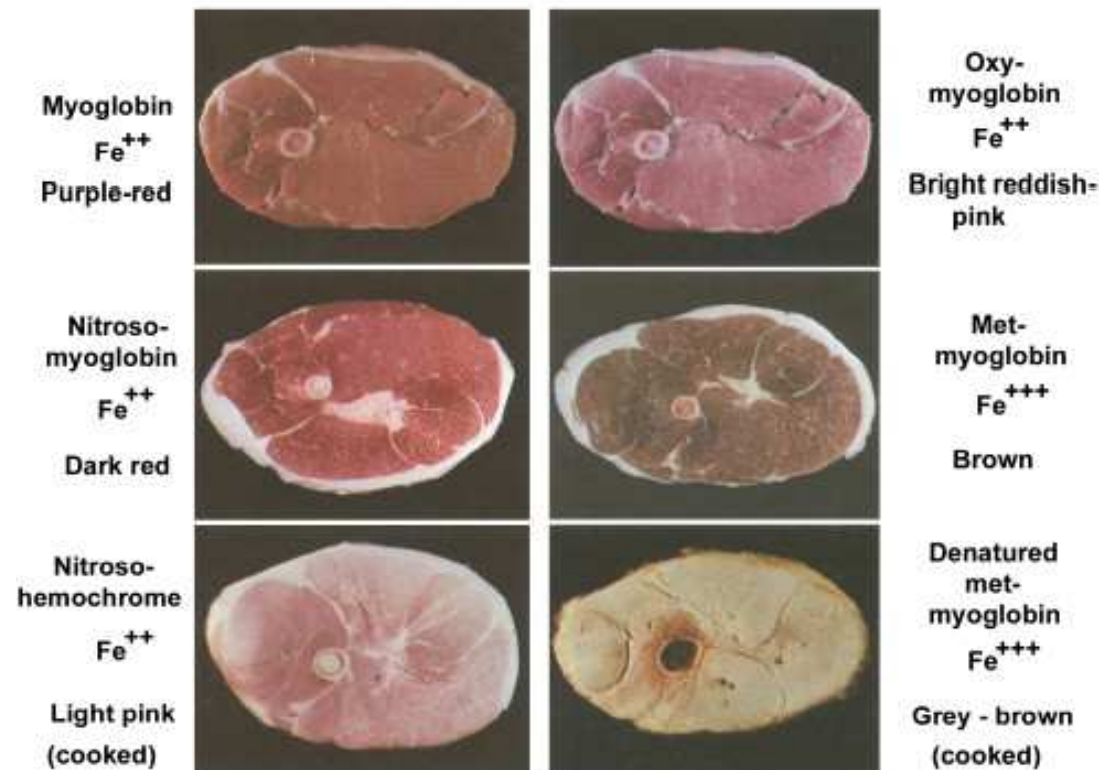


- dusitany většinou dobře rozpustné ve vodě a **toxické!**

**Dusitan sodný (E250) a dusitan draselný (E 249)** se používají jako konzervanty v masných výrobcích (především uzeninách), kde má zajistit delší trvanlivost a stálost barvy. Spolu s ním nebo místo něj se k tomuto účelu používá ještě dusitan draselný (také pravděpodobně rakovinotvorný), dusičnan sodný a dusičnan draselný. Dusičnany se během pochodů v těle na dusitany přeměňují.

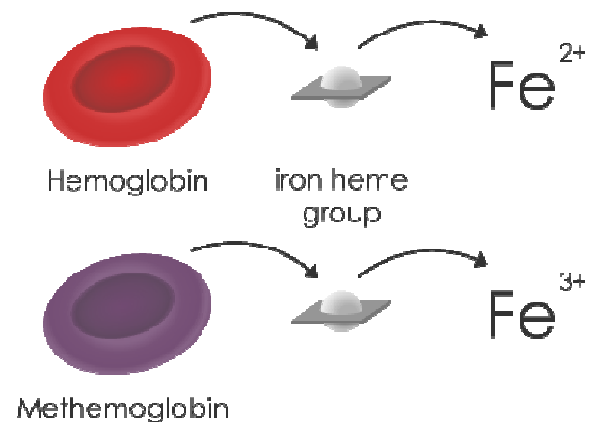


### Different States of Myoglobin



## Methemoglobinémie (syndrom modrých dětí)

Hlavním příznakem je namodralá barva rtů a kůže, dostavuje se dušnost, poruchy vědomí a pokud tento stav trvá dlouho, může dítě upadnout do bezvědomí, dokonce i zemřít.



Pokud se do organismu dostane velké množství dusičnanů/dusitanů (dusičnany se v trávicím traktu mikrobiálně redukují na dusitany), molekuly hemoglobinu se zoxidují na molekuly methemoglobinu, které nejsou schopny vázat kyslík.

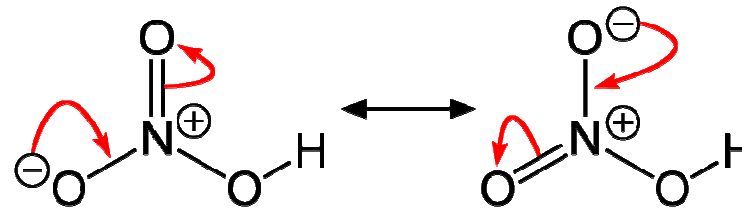
Zdrojem dusičnanů může být především pitná voda. Limitní hodnota je 50 mg/l, doporučuje se <35 mg/l.



Dospělý člověk má dostatečnou koncentraci enzymu methemoglobinreduktázy, který zajišťuje přeměnu methemoglobinu zpět na hemoglobin. Organismus dítěte ale obsahuje menší koncentraci tohoto enzymu, což nemusí pro přeměnu methemoglobinu zpět na hemoglobin stačit.

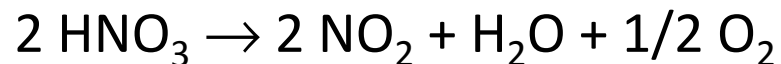
## Kyselina dusičná - HNO<sub>3</sub>

- bezb. kapalina, b.t. – 42 °C,



b.v. 84 °C, s vodou neomezeně mísitelná, pro lab. použití se prodává obvykle 70 % vodný roztok

HNO<sub>3</sub> žloutne oxidem dusičitým, který vzniká fotorozkladem:



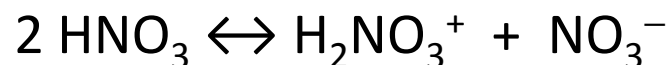
Koncentrovaná, tzv. **dýmavá kyselina dusičná** > 89 % je silné oxidační činidlo;

Au, Rh a Ir odolávají

Al, Fe a Cr se pasivují (pokrývají se vrstičkou resistantních oxidů)

Oxidační účinky kyseliny dusičné klesají s klesající koncentrací až ve zředěných roztocích (pod 2 mol/l) oxidační účinky HNO<sub>3</sub> prakticky vymizí.

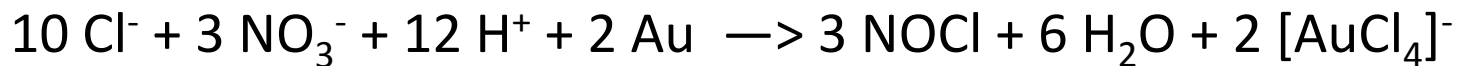
V čisté (neředěné) HNO<sub>3</sub> se ustavuje autoionizační (autoprotolytická) rovnováha:



Ve vodných roztocích se uplatní rovnováha:



**Lučavka královská** 3 díly konc. HCl + 1 díl konc. HNO<sub>3</sub> , používá se k rozpouštění ušlechtilých kovů (např. Au a Pt)

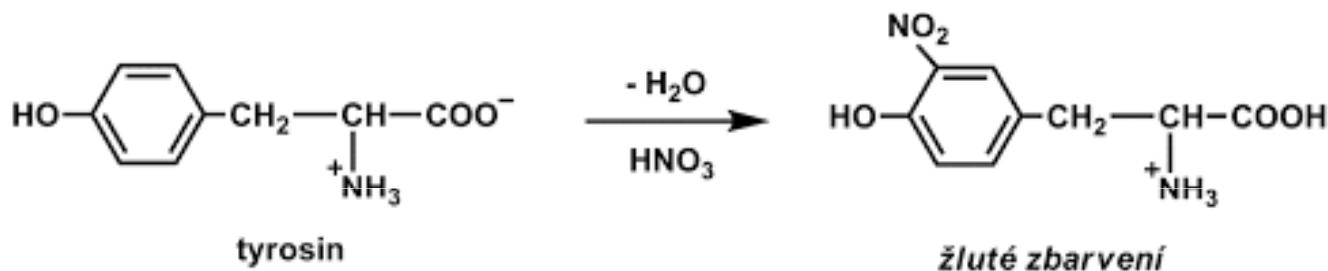


**Lučavka Leffortova** (*obrácená lučavka*) je směs stejných kyselin v opačném poměru – 3 díly HNO<sub>3</sub> a 1 díl HCl.

**Nitrační směs** směs konc. kyseliny dusičné a kyseliny sírové používaná k nitracím (nahrazení -H skupinou -NO<sub>2</sub>) u aromatických sloučenin.

### *Xanthoproteinová reakce*

Koncentrovaná HNO<sub>3</sub> poleptá kůži a vytváří žluté puchýře, v důsledku tvorby xanthoproteinů (produkt nitrace aromatické skupiny na aminokyselinách Phe a Tyr).



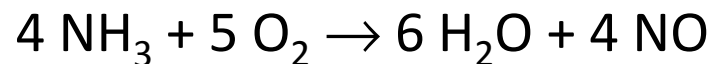
# Oxyacids of Nitrogen

Oxyacid	Formula	Oxidation state of N	Basicity	pKa	Nature
Hyponitrous acid	HNO	+1	dibasic	very high	Explosive
Nitrous acid	HNO <sub>2</sub>	+3	monobasic	high	Unstable and weak
Nitric acid	HNO <sub>3</sub>	+5	monobasic	3.3	Strong and stable
Per nitric acid	HNO <sub>4</sub>	+5	monobasic	3.0	unstable and explosive

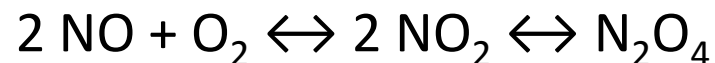
E(OH) <sub>m</sub>	pK <sub>a</sub>	EO(OH) <sub>m</sub>	pK <sub>a</sub>	EO <sub>2</sub> (OH) <sub>m</sub>	pK <sub>a</sub>	EO <sub>3</sub> (OH) <sub>m</sub>	pK <sub>a</sub>
Very weak		Weak		Strong		Very strong	
Cl(OH)	7.5	ClO(OH)	2	ClO <sub>2</sub> (OH)	-3	ClO <sub>3</sub> (OH)	-10
Br(OH)	8.7	NO(OH)	3.4	NO <sub>2</sub> (OH)	-1.4		
I(OH)	10.6	IO(OH)	1.6	IO <sub>2</sub> (OH)	0.8		
Si(OH) <sub>4</sub>	9.7	SO(OH) <sub>2</sub>	1.8	SO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	-3		
Sb(OH) <sub>3</sub>	11.0	SeO(OH) <sub>2</sub>	2.5	SeO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	-3		
As(OH) <sub>3</sub>	9.2	AsO(OH) <sub>3</sub>	2.3				
		PO(OH) <sub>3</sub>	2.1				
		HPO(OH) <sub>2</sub>	1.8				
		H <sub>2</sub> PO(OH)	2.0				

## Výroba kyseliny dusičné :

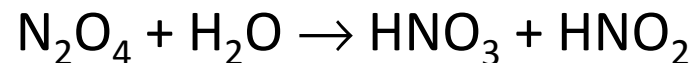
**Ostwaldův způsob** - založen na selektivní oxidaci amoniaku vzdušným kyslíkem:



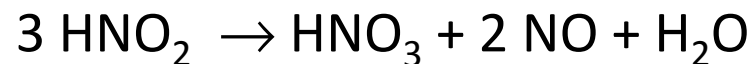
- optimální teplota 800 °C při atm. tlaku, vznikající nitrózní plyny je třeba rychle zchladit (zamezit rozklad na dusík a kyslík) - styk s katalyzátorem (Pt, Rh) jen krátký (0,1 ms), plyny vháněny velkou rychlostí přes katalyzátor ve formě sítky; v další etapě probíhá samovolně oxidace:



- vznikající oxid dusičitý se absorbuje ve vodě:



- nežádoucí kyselina dusitá se za podmínek výroby rozkládá:

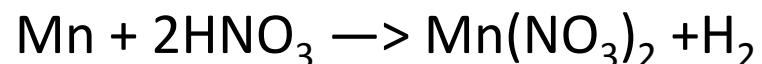
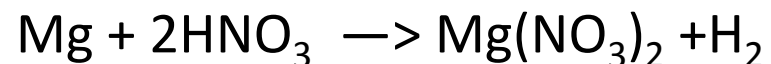


- uvolněný NO se vrací zpět do výroby.

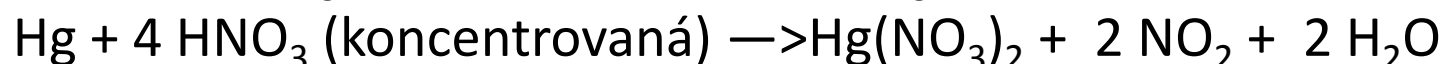
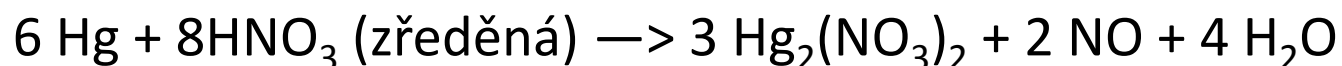
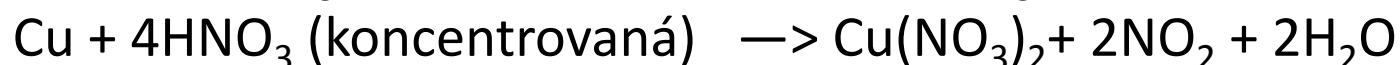
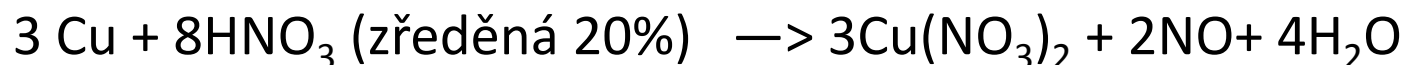


# Rozpouštění kovů $\text{HNO}_3$

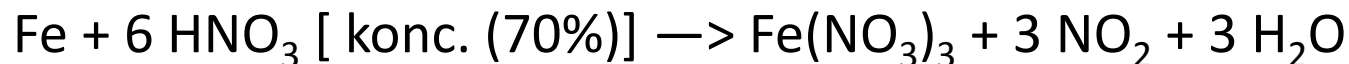
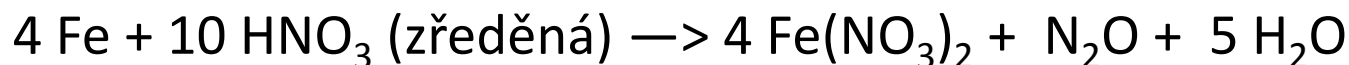
## *a) Reakce Mg nebo Mn s velmi zředěnou $\text{HNO}_3$ (6%)*



## *b) Reakce ušlechtilých kovů (Cu, Ag, Pb) s $\text{HNO}_3$ :*

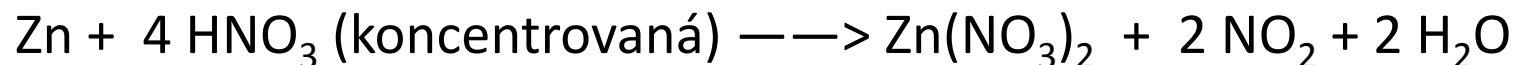
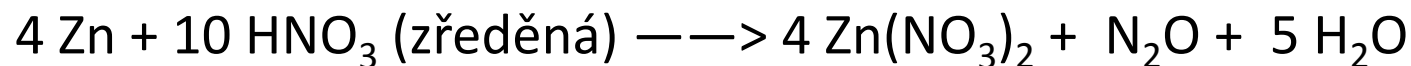


## *c) Oxidace železa :*

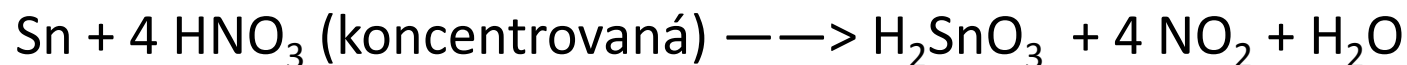
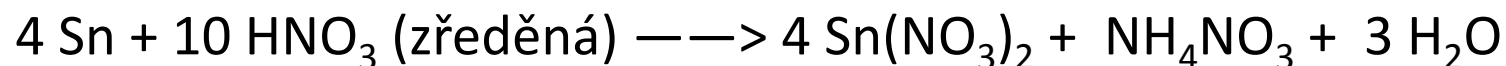


Železo nereaguje se silně koncentrovanou  $\text{HNO}_3$  (80%), pasivuje se vznikem ochranné vrstvičky  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  na povrchu železa.

#### **d) Oxidace zinku:**



#### **e) Oxidace cínu:**

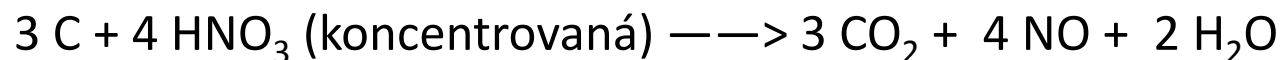
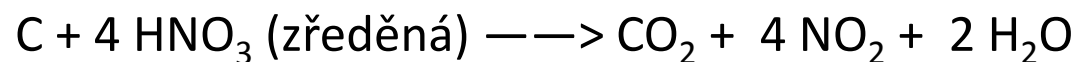


#### **f) Oxidace hliníku**

Hliník nereaguje se zředěnou ani s koncentrovanou  $\text{HNO}_3$  v důsledku vzniku ochranné vrstvičky  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na povrchu hliníku.

### **Reakce s nekovy**

Reakce kyseliny dusičné s nekovy s výjimkou křemíku a halogenů probíhají za vzniku oxidu dusíku, vody a oxidu nekovu na nejvyšším oxidačním stupni tohoto prvku.



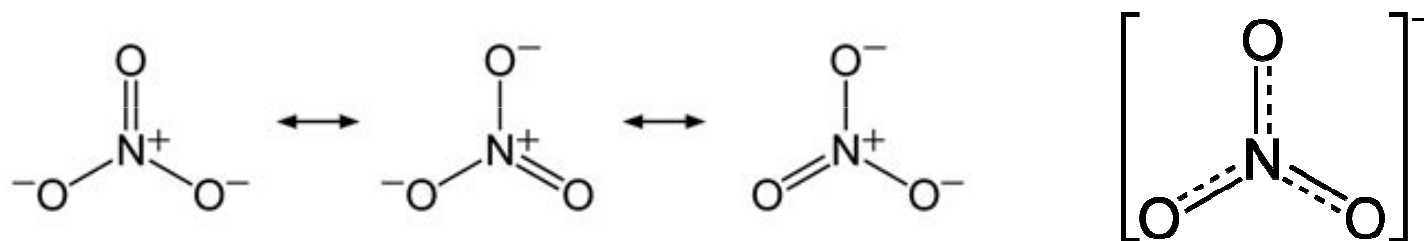
Concentrated



Concentrated **hot**

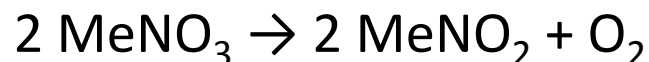


**Dusičnany** - známy od všech kovů, téměř všechny se rozpouštějí ve vodě, za vyšších teplot lze použít dusičnany jako oxidační činidla (oxidační tavení)



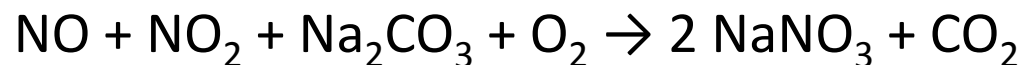
### *Dusičnany alkalických kovů*

bílé, krystalické látky, rozpustné ve vodě. Lze je připravit reakcí kyseliny dusičné s příslušným hydroxidem. Při zahřívání se rozpadá na dusitan a kyslík, dle reakce (Me označuje prvek alkalického kovu):



Díky vzniklému kyslíku jsou tyto dusičnany dobrými oxidačními činidly.

**NaNO<sub>3</sub>** (chilský ledek) uplatnění nalézá v pyrotechnice, potravinářství (E 251) a jako hnojivo. Vyrábí se reakcí oxidu dusnatého, oxidu dusičitého, kyslíku a uhličitanu sodného.



Laboratorní příprava:  $\text{NaOH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

**KNO<sub>3</sub>** (ledek draselný, sanytr). Tuto látku lze připravit konverzí z dusičnanu sodného, laboratorní příprava:  $\text{KOH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Používá se jako hnojivo nebo jako sůl k nasolování masa (E252). Je též nejvýznamnější složkou původního černého střelného prachu.

### *Dusičnany kovů alkalických zemin*

ve vodě rozpustné látky při zahřívání tvoří oxid kovu a oxid dusičitý:



Tyto látky mají své uplatnění obvykle v pyrotechnice, jako hnojivo se používají  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  a  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

**Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** barví plamen do zelena, důležitá látka pro pyrotechniku.

**Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** barví plamen červeně, důležitá látka pro pyrotechniku. Vyrábí se reakcí uhličitanu strontnatého s kyselinou dusičnou:



### *Dusičnany přechodných kovů*

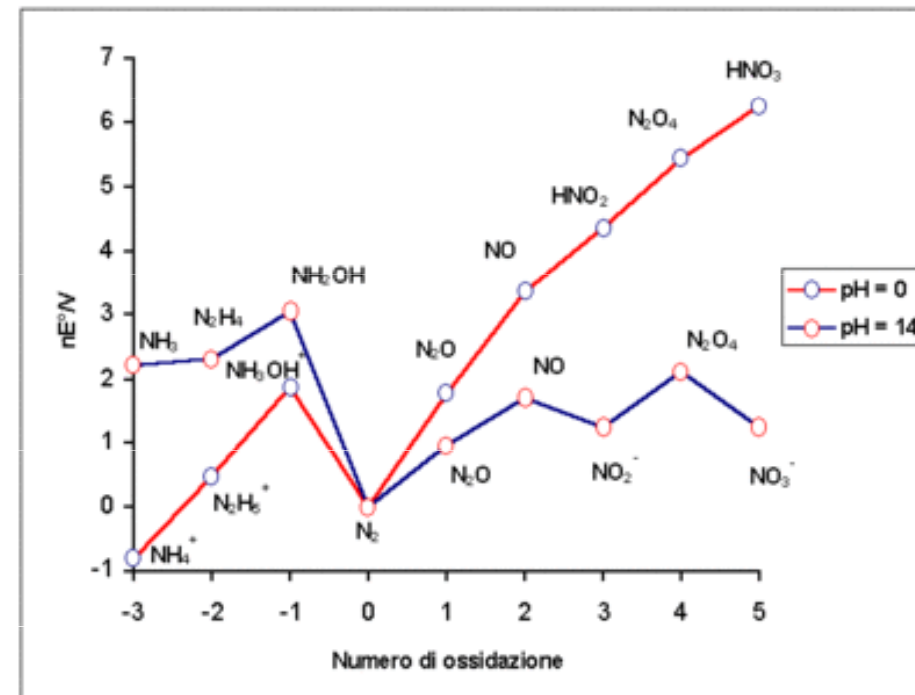
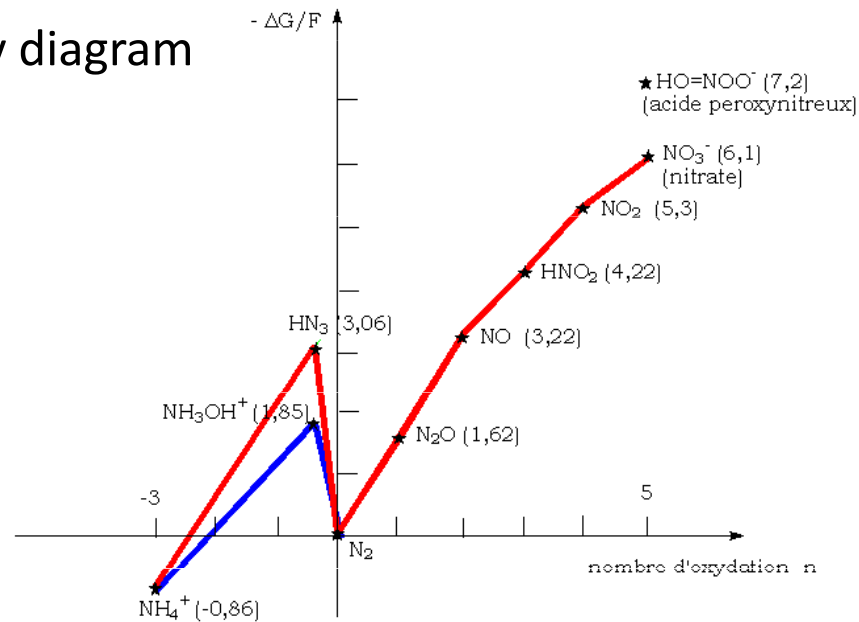
ve vodě rozpustné látky při zahřívání tvoří oxid kovu a oxid dusičitý:



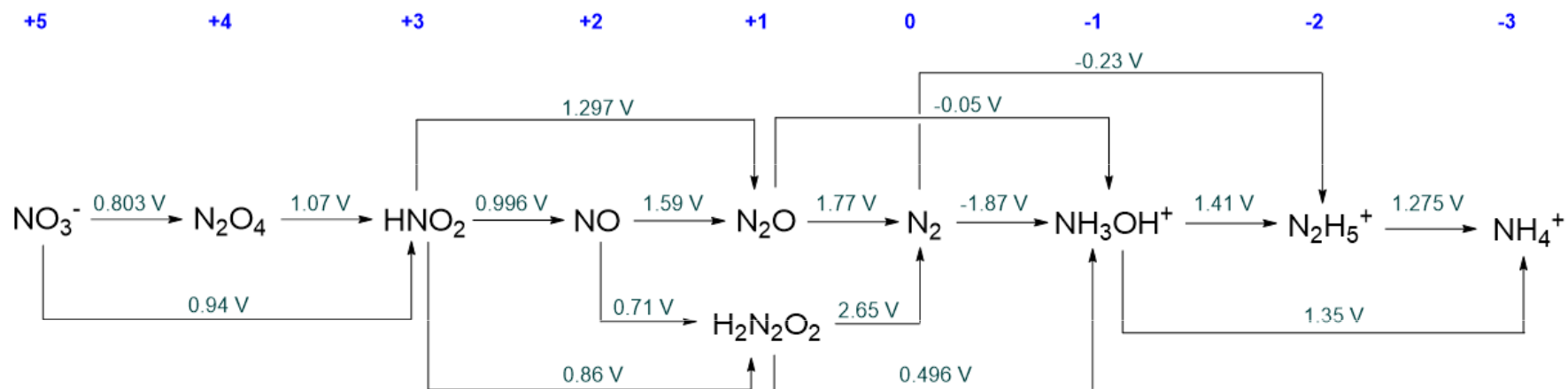
Často se užívají v chemii na další syntézy.

**AgNO<sub>3</sub>** se užívá se v lékařství, analytické chemii, je základem chemických procesů ve fotografii.

# Frostův diagram



# Latimerův diagram



# Oxohalogenidy dusíku

Známe dvě řady oxohalogenidů dusíku:

halogenidy nitrosylu (NOX)

halogenidy nitrylu (NO<sub>2</sub>X).

## Halogenidy nitrosylu

První jsou velmi reaktivní plyny, které lze vyrobit přímou halogenací oxidu dusného.

**Fluorid nitrosylu** (NOF) je bezbarvý plyn, jde o silné fluorační a nitrační činidlo.

**Chlorid nitrosylu** (NOCl) je žlutý plyn, je to silný elektrofil a oxidační činidlo (Tildenovo činidlo), produkt rozkladu lučavky královské.



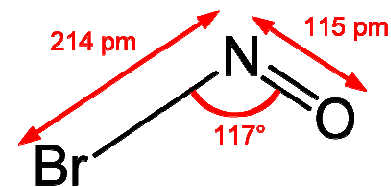
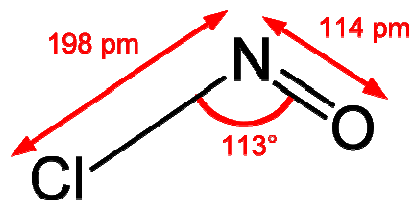
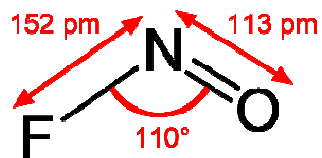
Nitric acid

Hydrochloric  
acid

Nitrosyl  
chloride

Water

Chlorine

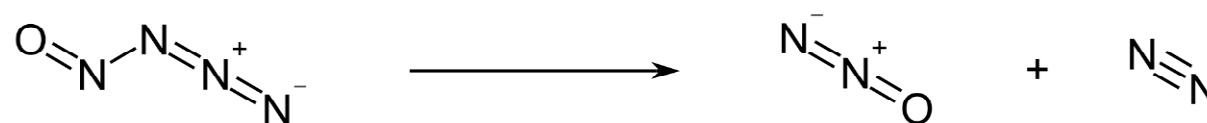


Chlorid nitrosylu se používá v potravinářském průmyslu jako stabilizátor (E919), jeho použití není v EU povoleno.

Reakcí NOCl s azidem sodným vzniká **azid nitrosylu**, velmi nestabilní oxid dusíku ( $N_4O$ ).



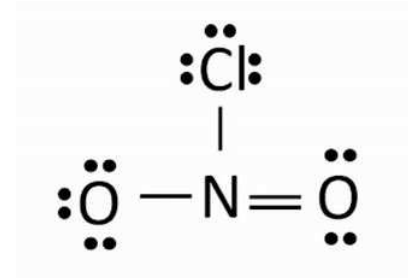
Pod  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  existuje azid nitrosylu jako nažloutlá pevná látka. Nad touto teplotou se rozkládá reakcí



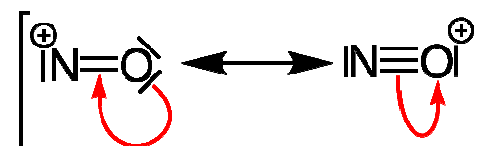
**Bromid nitrosylu** (NOBr) je červený plyn, silné oxidační činidlo. Za pokojové teploty částečně disociuje na oxid dusnatý a brom.

# Halogenidy nitrylu

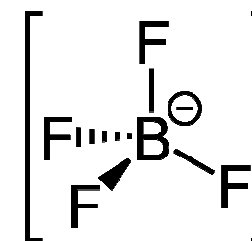
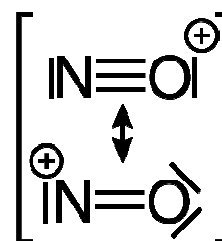
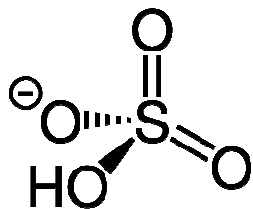
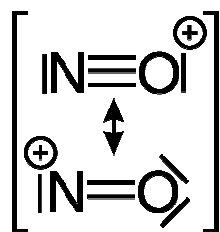
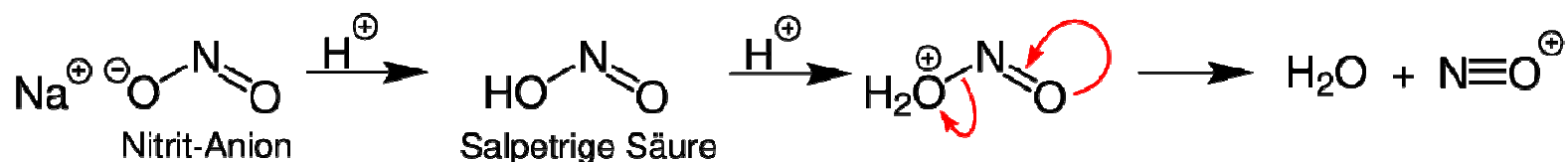
**Fluorid nitrylu** ( $\text{NO}_2\text{F}$ ) a **chlorid nitrylu** ( $\text{NO}_2\text{Cl}$ ) jsou bezbarvé plyny a silná oxidační činidla.



## Nitrosionový (nitrosylový) kation $\text{NO}^+$



Vzniká např. rozkladem dusitanů v kyselém prostředí



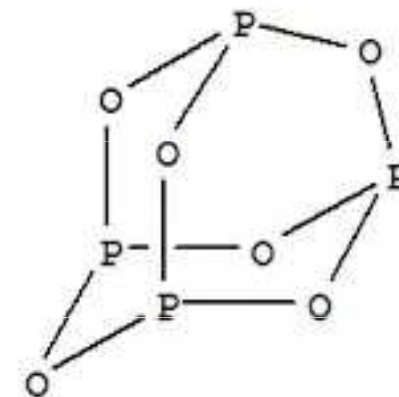
**Hydrogensíran nitrosylu** vzniká při výrobě  $\text{HNO}_3$  komorovým způsobem.

**Tetrafluoroboritan nitrosylu**



# Oxosloučeniny fosforu

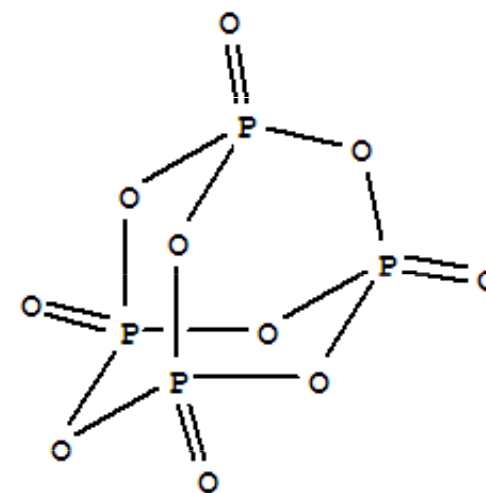
**Oxid fosforitý ( $P_4O_6$ )** vzniká spalováním fosforu za nedostatku kyslíku; prudce jedovatý; vzduš. kyslíkem se oxiduje na oxid fosforečný; ve studené vodě poskytuje kyselinu fosforitou.



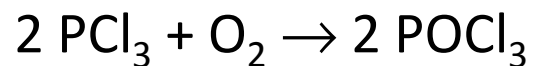
**Oxid fosforečný ( $P_4O_{10}$ )** vzniká spalováním fosforu v nadbytku vzduchu;

bílá krystal. látka, po osvětlení zeleně fosforeskující; snadno sublimuje;

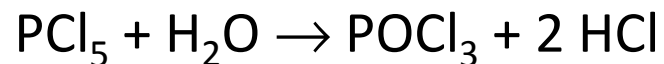
- silně hygroskopický  $\Rightarrow$  sušící prostředek v laboratoři, s vodou poskytuje  $HPO_3$  (), která postupně přechází na  $H_3PO_4$ .



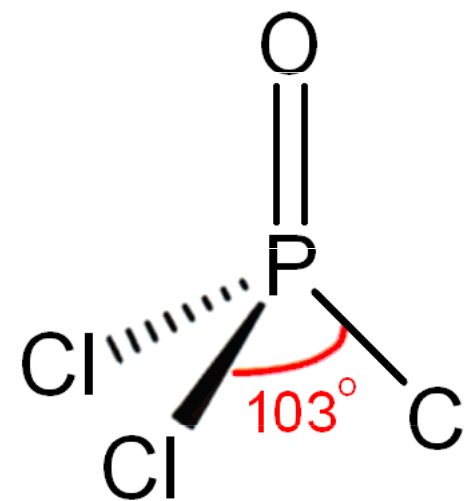
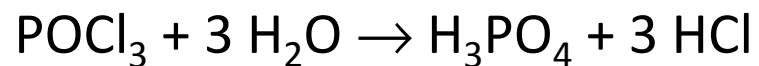
## Oxohalogenidy



-vznik též v první fázi hydrolyzy chloridu fosforečného:



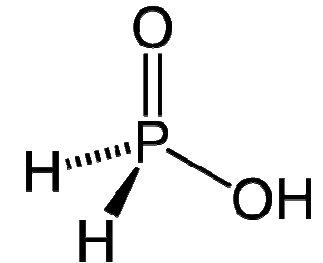
- vznikající trichlorid-oxid fosforečný dále hydrolyzuje na  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :



# Oxokyseliny fosforu

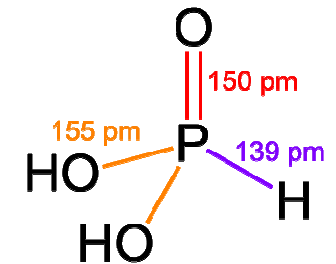
## Kyselina fosforá $\text{H}_3\text{PO}_2$

středně silná, jednosytná (pouze jeden vodík vázán přes kyslík  $\Rightarrow$  kyselý), soli **fosforany** dobře rozpustné ve vodě, kyselina i soli jsou silná redukční činidla, oxidují se na  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , popřípadě její soli



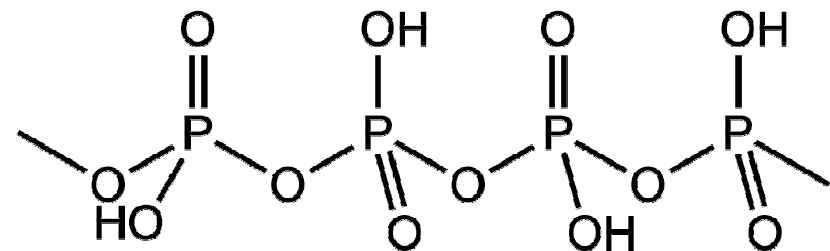
## Kyselina fosforitá $\text{H}_3\text{PO}_3$ ;

dvojsytná (2 H vázány přes O), získá se působením vody na chlorid fosforitý, bezbarvá, krystalická, hygroskopická látka, dobře rozpustná ve vodě; redukční činidlo.



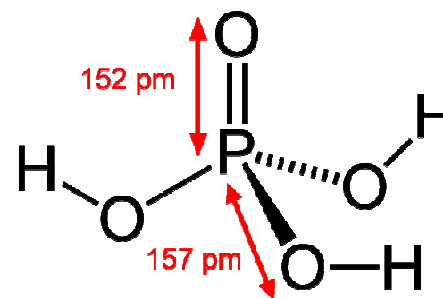
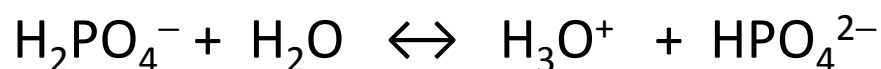
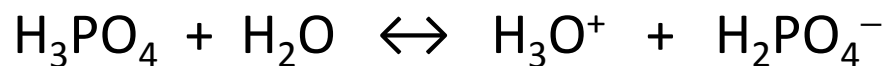
## Kyselina hydrogenfosforečná (metafosforečná) $\text{HPO}_3$

vznikne zahříváním  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; má tendenci polymerovat:  $(\text{HPO}_3)_n$ , nejznámější je cyklický tetramer ( $n = 4$ )



## Kyselina trihydrogenfosforečná (orthofosforečná) $\text{H}_3\text{PO}_4$

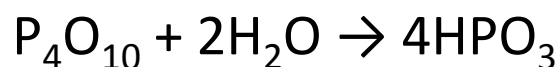
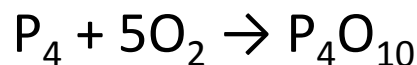
vyrábí se působením  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na fosfáty jako 85 % sirupovitá kapalina, čistá je bezbarvá krystal. látka, trojsytná kyselina:



## Výroba kyseliny fosforečné

### Termická kyselina fosforečná

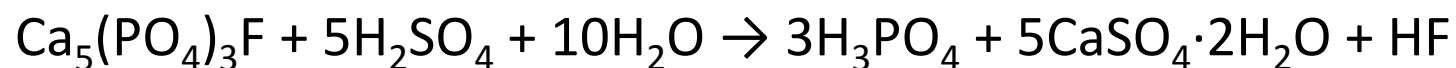
Fosfor je základní surovinou pro výrobu termické kyseliny fosforečné, která se vyrábí spalováním fosforových par s následnou absorpcí ve vodě.



Termická kyselina je velice čistá, není nutno ji rafinovat. Využívá se při výrobě nealkoholických nápojů (E338; obsahuje ji např. Coca-Cola) a při výrobě zubních tmelů.

## ***Extrakční kyselina fosforečná***

Výroba technické kyseliny fosforečné se častěji provádí rozkladem apatitu kyselinou sírovou, vzniká kyselina fosforečná a dihydrát síranu vápenatého, rozklad při dihydrátovém postupu se provádí při teplotě 70-80 °C:



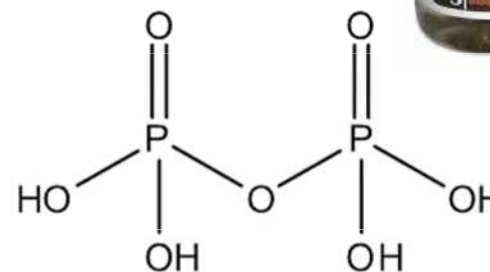
Rafinace vysrážením As přidavkem roztoku sulfidu sodného  $\text{Na}_2\text{S}$ , vzniklý  $\text{As}_2\text{S}_3$  se separuje filtrací. Další možností rafinace kyseliny fosforečné je extrakce do vyšších alkoholů (*amylalkohol, izopropylalkohol, butanol*), znečišťující ionty kovů zůstávají ve vodném roztoku, organické rozpouštědlo se poté oddestiluje.

Extrakční kyselina fosforečná je např. hlavní složkou odrezovače.

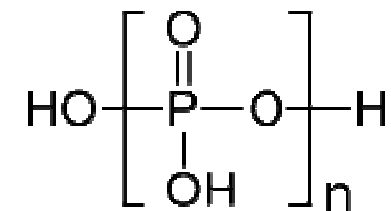
### **Kyselina tetrahydrogendifosforečná (kyselina pyrofosforečná, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )**

- bezbarvá, pevná, čtyřsytná kyselina.

vytváří jen dvě řady solí: **dihydrogendifosforečnany** s aniontem  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  a **difosforečnany** s aniontem  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$



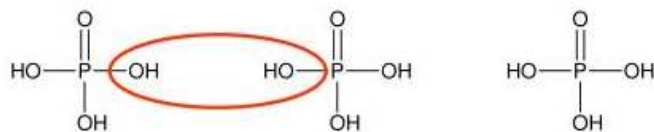
## Oligofosforečné a polyfosforečné kyseliny



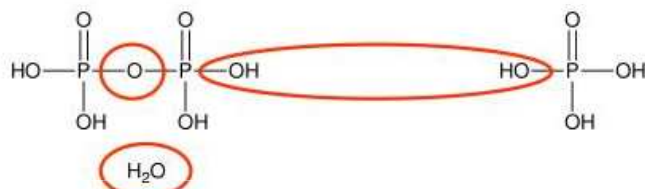
Molekuly kyseliny trihydrogenfosforečné mohou kondenzovat za vzniku větších molekul a odštěpení molekul vody. Kondenzací menšího počtu molekul vznikají **oligofosforečné** a z většího počtu **polyfosforečné kyseliny**.

Polyfosforečné kyseliny se používají v organické syntéze při cyklizačních a acylačních reakcích.

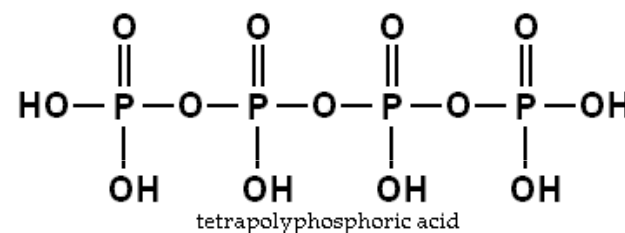
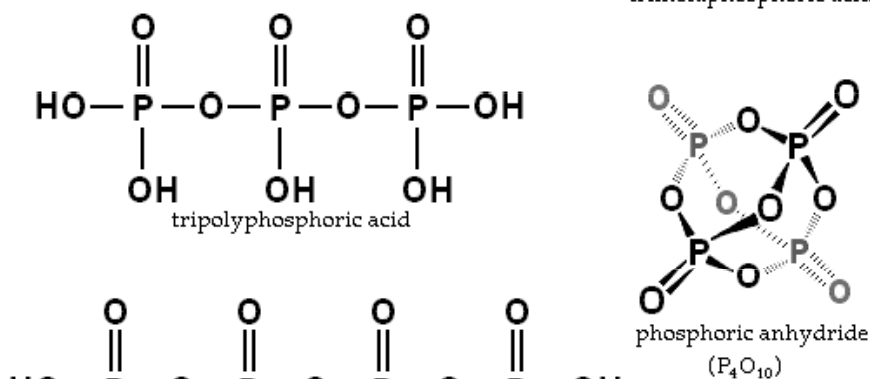
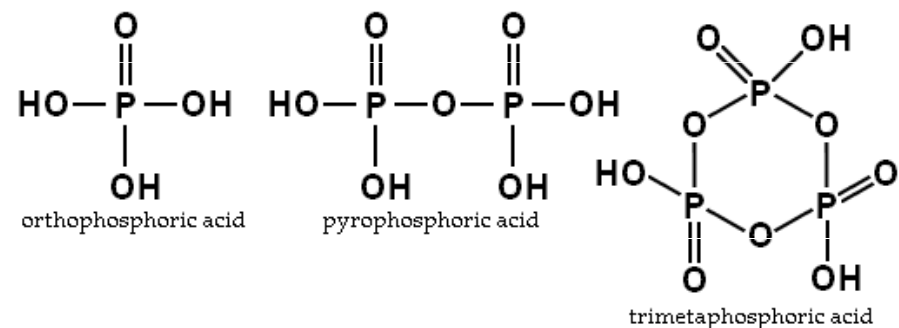
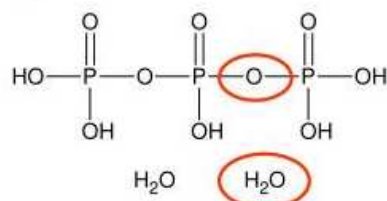
Three phosphoric acid molecules



Two may undergo a condensation reaction, with a water molecule being eliminated



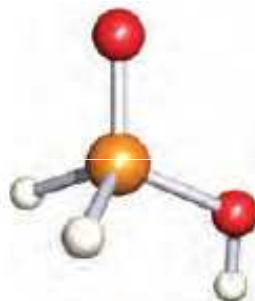
And a third will also undergo a condensation reaction, again with the elimination of a water molecule



Name	Formula	Oxidation state of phosphorus	Characteristic bonds and their number	Preparation
Hypophosphorous (Phosphinic)	$\text{H}_3\text{PO}_2$	+1	One P - OH Two P - H One P = O	white $\text{P}_4$ + alkali
Orthophosphorous (Phosphonic)	$\text{H}_3\text{PO}_3$	+3	Two P - OH One P - H One P = O	$\text{P}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Pyrophosphorous	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$	+3	Two P - OH Two P - H Two P = O	$\text{PCl}_3 + \text{H}_3\text{PO}_3$
Hypophosphoric	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	+4	Four P - OH Two P = O One P - P	red $\text{P}_4$ + alkali
Orthophosphoric	$\text{H}_3\text{PO}_4$	+5	Three P - OH One P = O	$\text{P}_4\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$
Pyrophosphoric	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	+5	Four P - OH Two P = O One P - O - P	heat phosphoric acid
Metaphosphoric <sup>†</sup>	$(\text{HPO}_3)_n$	+5	Three P - OH Three P = O Three <u>P - O - P</u>	phosphorus acid + $\text{Br}_2$ , heat in a sealed tube

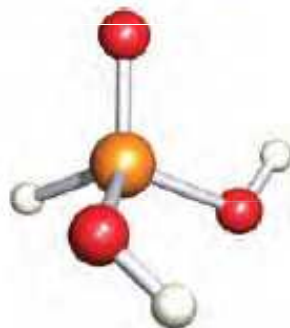
	Phosphinic acid	Phosphonic acid	Phosphoric acid	Fluorophosphoric acid
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{P}-\text{H} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{P}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{EtO}-\text{P}-\text{OEt} \\   \\ \text{X} \end{array}$
$\text{p}K_{\text{a} 1}$	1.1	1.3	2.1	0.55
$\text{p}K_{\text{a} 2}$		6.7	7.2	4.8
$\text{p}K_{\text{a} 3}$			12.7	

$\text{H}_3\text{PO}_2$  Phosphinic acid



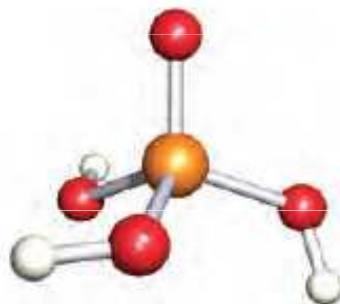
$\text{p}K_{\text{a}} = 1.24$

$\text{H}_3\text{PO}_3$  Phosphonic acid (phosphorous acid)



$\text{p}K_{\text{a}}(1) = 2.00; \text{p}K_{\text{a}}(2) = 6.59$

$\text{H}_3\text{PO}_4$  Phosphoric acid (orthophosphoric acid)



$\text{p}K_{\text{a}}(1) = 2.21; \text{p}K_{\text{a}}(2) = 7.21; \text{p}K_{\text{a}}(3) = 12.67$

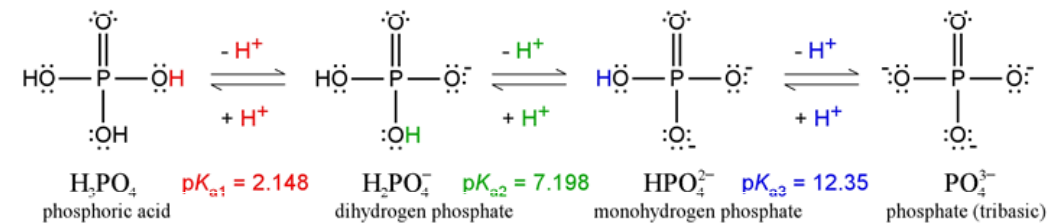
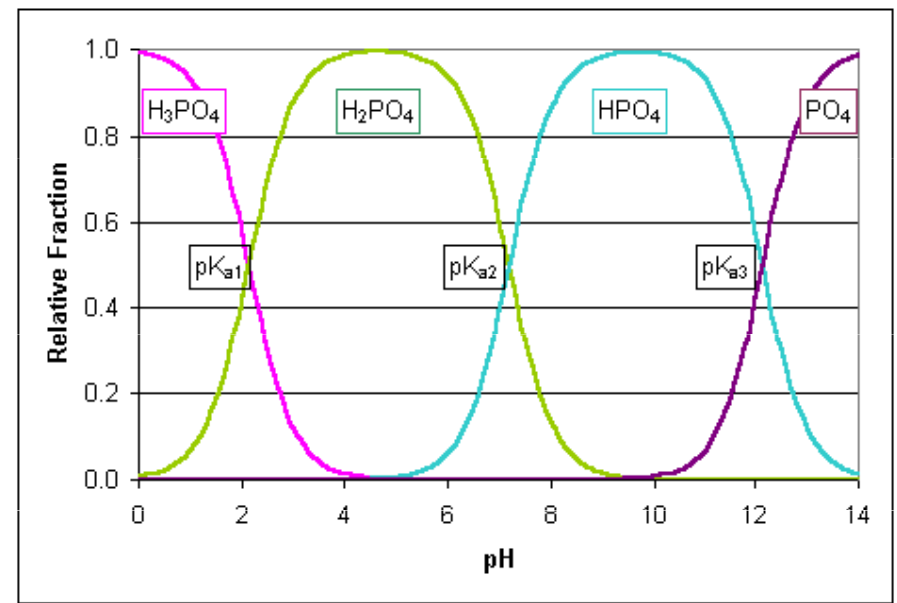


# Fosforečnany

jsou známy pro většinu kovů; význam mají jako hnojiva, v laboratoři slouží např. jako složky pufrů:

*dihydrogenfosforečnany* ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) reagují kyselě

*hydrogenfosforečnany* ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) a *fosforečnany* ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) reagují alkalicky



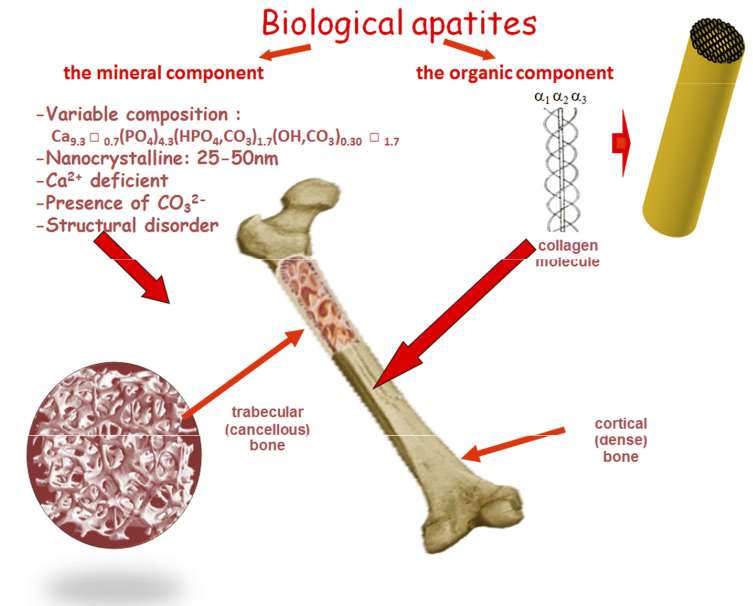
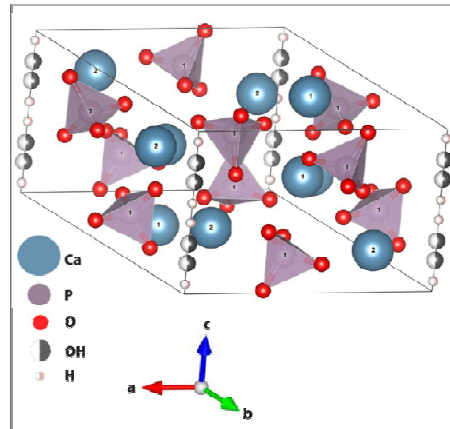
**Fosforečnan amonný**  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  se používá jako hnojivo (součást kombinovaných hnojiv) a jako potravinářské aditivum (E 342 – součást kypřících prášků, úprava pH potravin). Vyrábí se neutralizací roztoku kyseliny fosforečné amoniakem.

**Fosforečnan sodný**  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  se používá jako analytické činidlo. Společně s hydrogenfosforečnanem sodným a dihydrogenfosforečnanem sodným slouží jako potravinářské aditivum (E339).

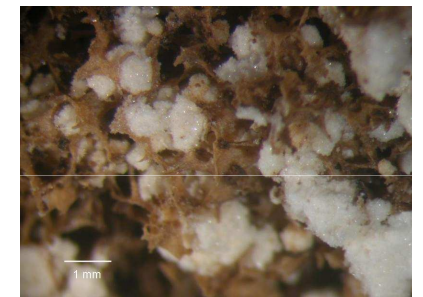
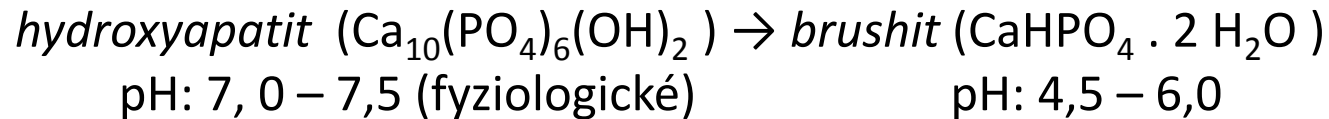
# Apatity

- skupina minerálů, fosforečnany vápenaté.

Hydroxyapatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$   
se vyskytuje v kostech a  
zubech obratlovců.



V kyselém prostředí (krypty, hrobky) se hydroxyapatit mění na brushit:

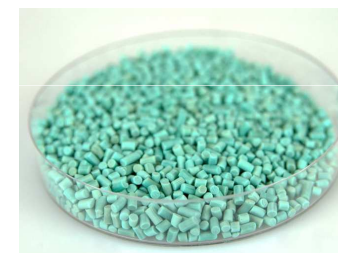


Uložením v sedimentech dochází k přeměně hydroxyapatitu na fluorapatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  – toho lze využít při datování fosilií.

**Superfosfát** - fosforečnan vápenatý, vyskytující se v přírodě jako apatit, je nerozpustný a nelze ho efektivně využít jako hnojivo. Převádí se proto působením  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na směs  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  a  $\text{CaSO}_4$ , tzv. superfosfát.

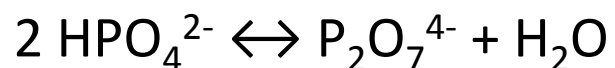


**Fosforečnan železitý** – účinná látka přípravku na slimáky a plže (Ferramol).

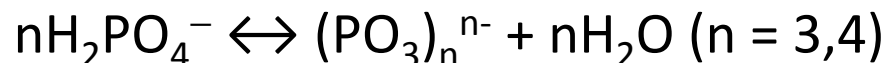


## Difosforečnany a polyfosforečnany

Tepelnou dehydratací  $\text{HPO}_4^{2-}$  vznikají **difosforečnany**:



Tepelnou dehydratací  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  vznikají cyklické **polyfosforečnany**:



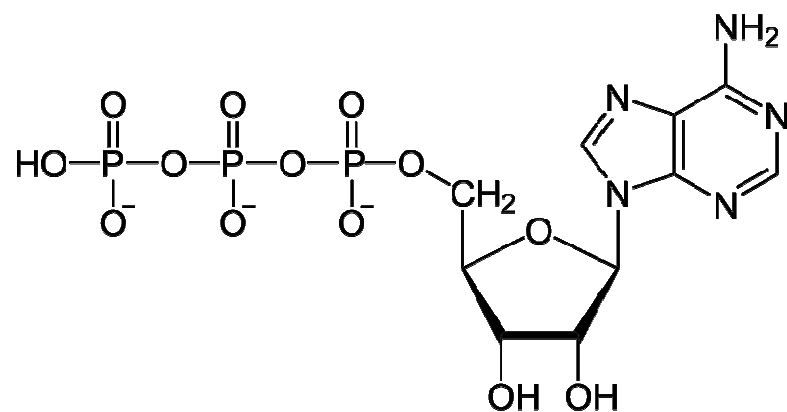
Tvorba specifických polyfosfátů závisí na podmínkách zahřívání a žíhání. Sklovitá (i.e., amorfní) forma = **Grahamova sůl**, krystalické polyfosfáty = **Kurrolova** a **Maddrellova sůl**:  $[\text{NaPO}_3]_n[\text{NaPO}_3(\text{OH})]_2$  kde  $n \leq 2000$ .

**Polyfosforečnany** (polyfosfáty) jsou obvykle sodné soli polyfosforečných kyselin. Mezi technicky významné polyfosforečnany patří **dihydrogendifosforečnan disodný** (užívá se jako prášek do pečiva), **difosforečnan tetrasodný** (je součástí technických čisticích prostředků) a **trifosforečnan pentasodný** (používá se při výrobě pracích prostředků).

Polyfosforečnany se užívají jako změkčovače vody, v zemědělství jako hnojivo. V potravinářském průmyslu (**E 452**) se používají jako zvlhčující látky, tavicí soli, stabilizátory, sekvestranty, kypřící látky a emulgátory. Polyfosforečnany se přidávají do masných výrobků a ryb, protože mají schopnost vázat a udržovat v nich vodu. Užívají se jako tavicí soli v tavených sýrech.

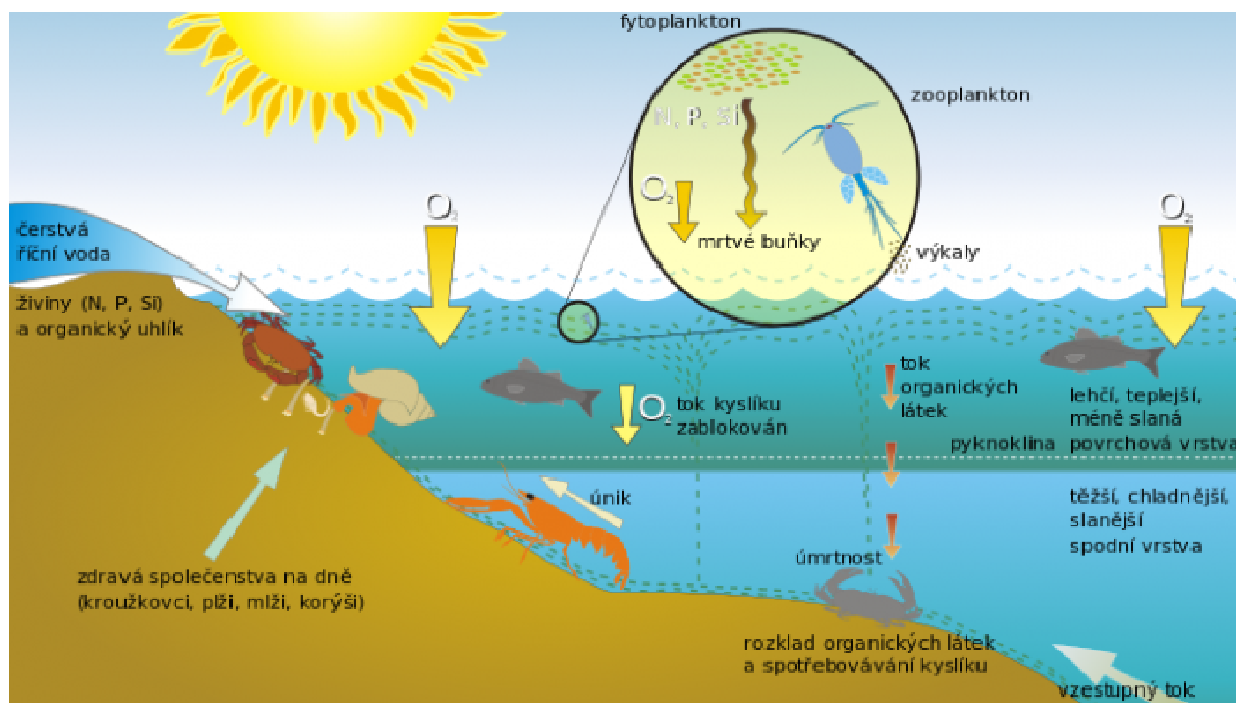
V menších dávkách jsou polyfosforečnany považovány za bezpečné látky, avšak jejich vysoké dávky může způsobit odvápnění kostí.

**Adenosin trifosfát (ATP)** je zásadní pro funkci všech známých buněk. Při rozkladu ATP na ADP dochází k uvolnění značného množství energie. Tato energie se využívá téměř ve všech typech buněčných pochodů

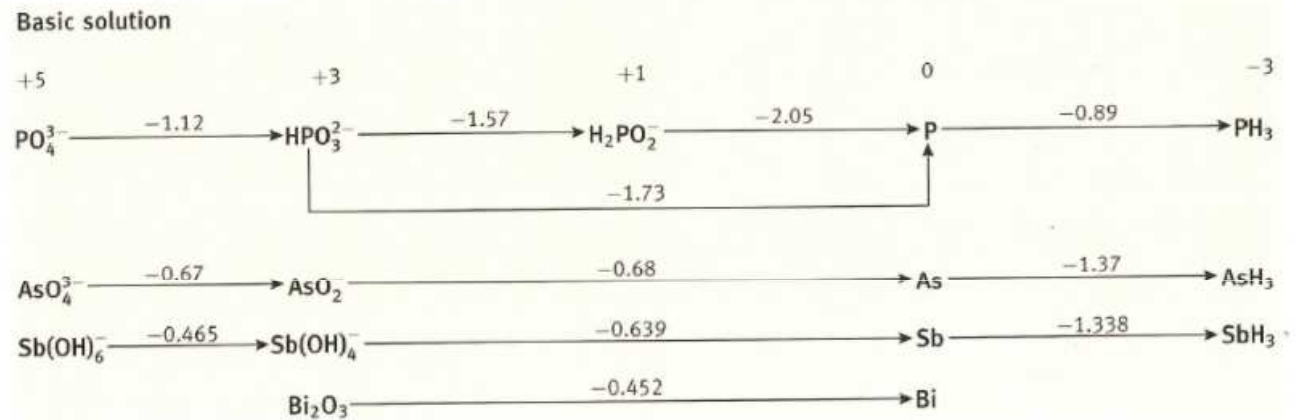
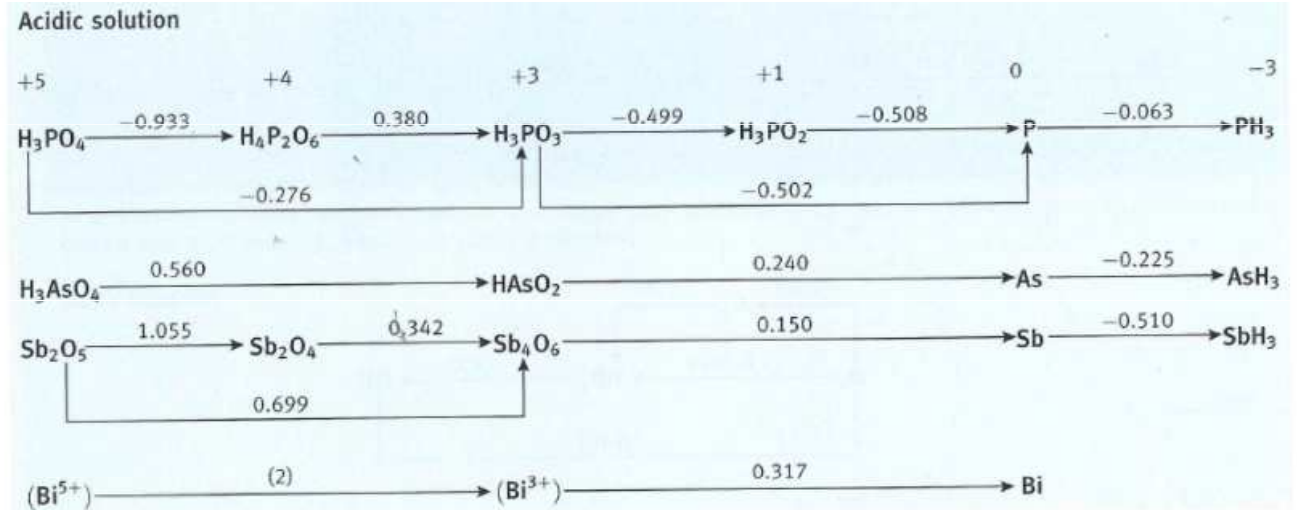
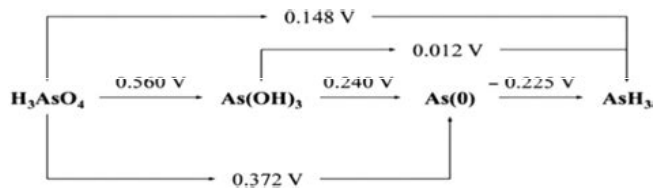
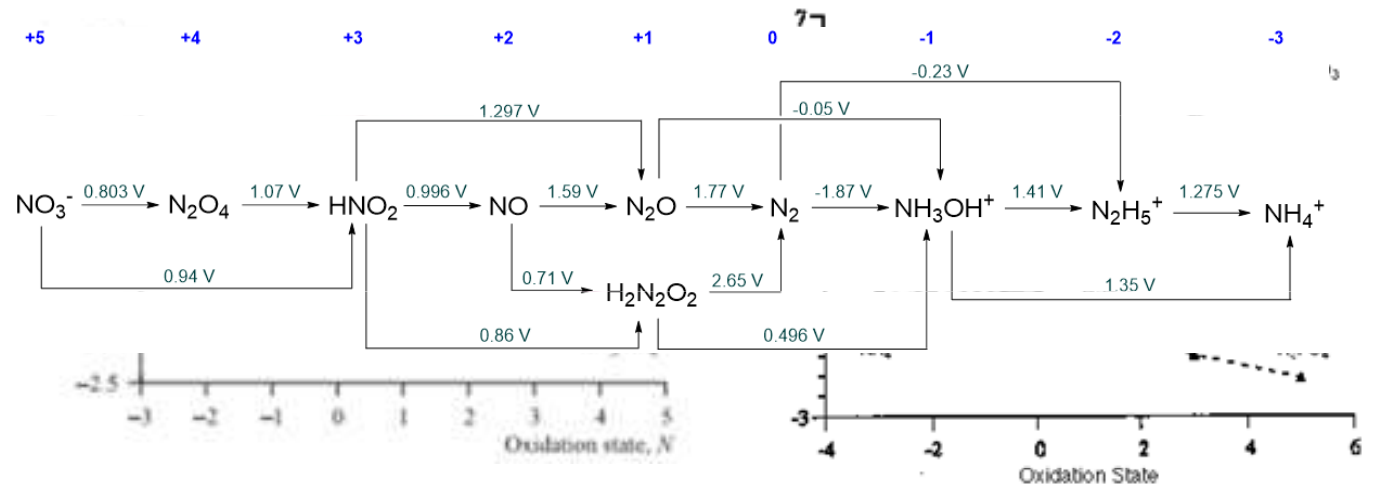


# Eutrofizace vody

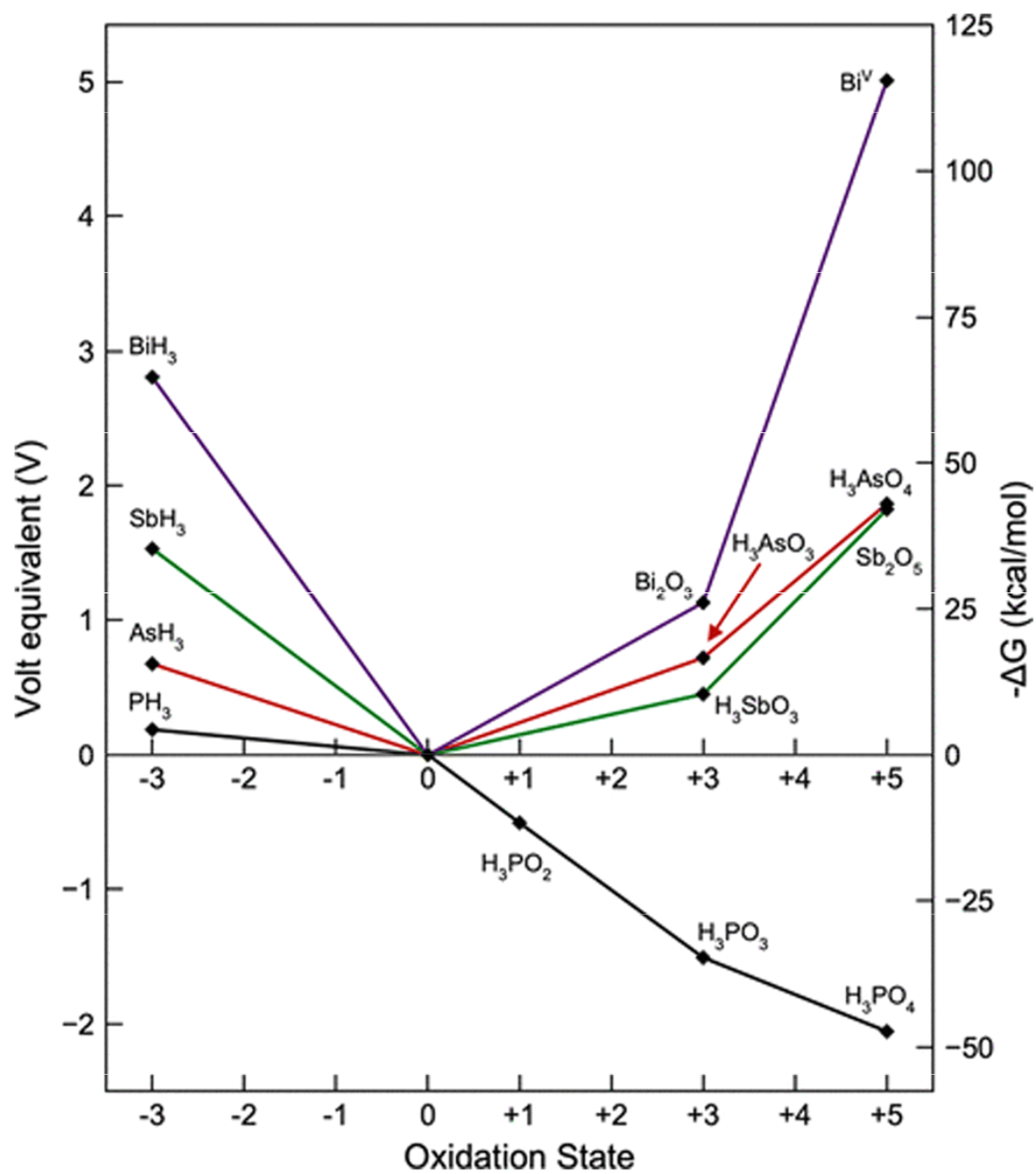
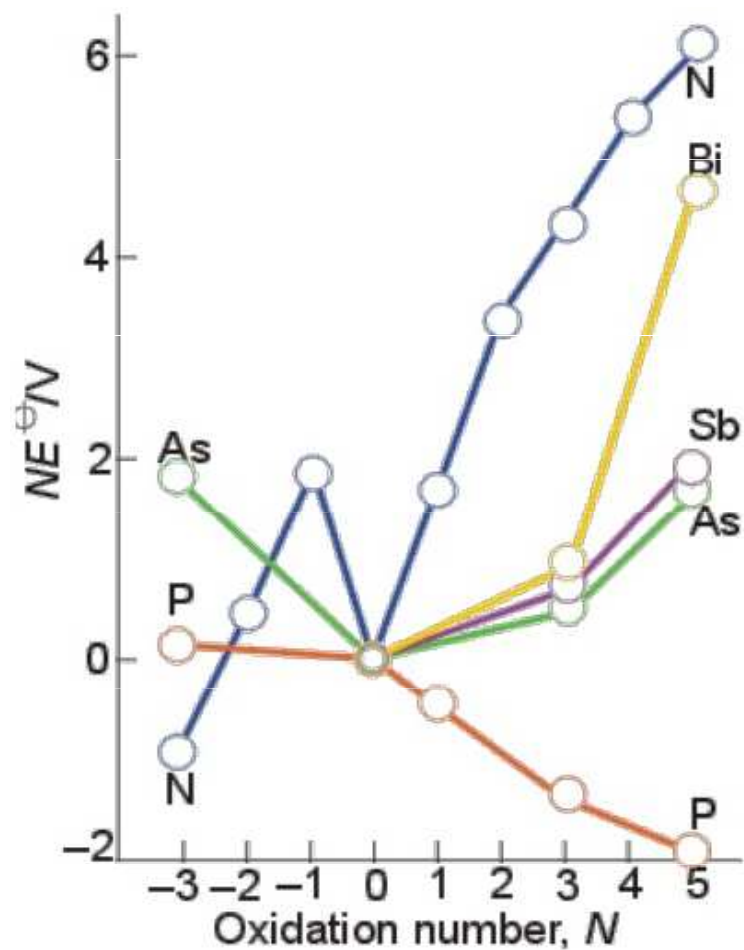
Eutrofizace = obohacování vod o živiny, zejména dusík a fosfor. Dusíkaté látky a fosfáty často pocházejí z hnojiv používaných v zemědělství, dešti splavovaných do vodních toků, u fosforu jsou to také prací prostředky, přicházející do řek kanalizací). Důsledkem je nejprve přemnožení planktonu a také sinic a posléze, po masovém odumření, se projeví nedostatek kyslíku ve vodě (zejména u dna, kde ho odebírá tlení hmoty) a následné vymírání ryb a dalších organismů. Přístupu kyslíku do spodních vrstev brání *pyknoklina* – vrstva oddělující vodu s odlišnou hustotou.



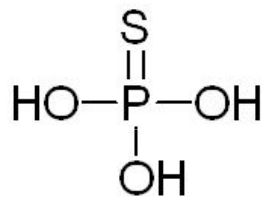
# Latimer diagram



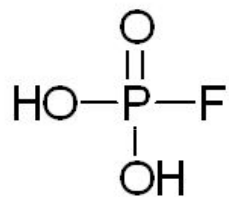
# Frostův diagram



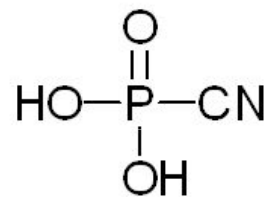
# Organické sloučeniny fosforu



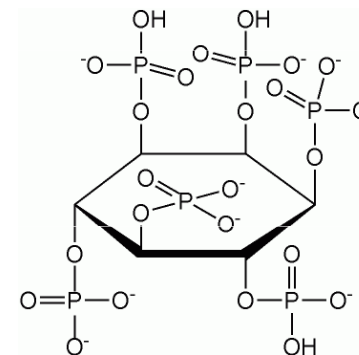
thiophosphoric acid



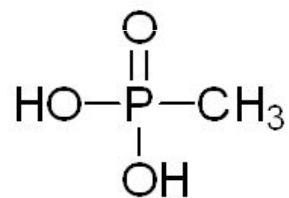
fluorophosphoric acid



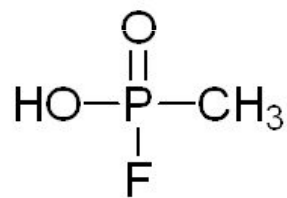
cyanophosphoric acid



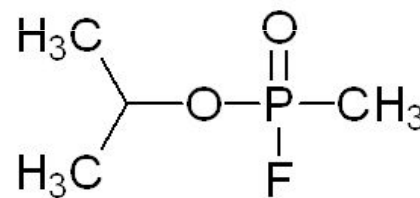
kyselina fytoová



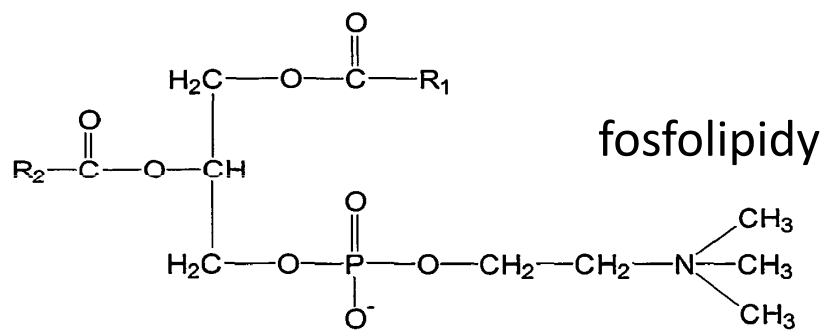
methylphosphonic acid



methylfluorophosphonic acid

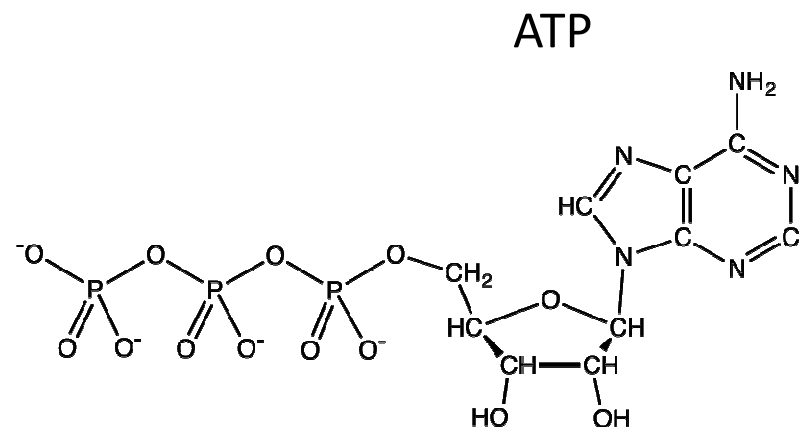


sarin



fosfolipidy

Phosphatidylcholine — common structure  
R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are fatty acid residues,  
different for each molecular species





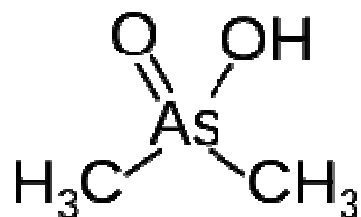
## Phosphorus Oxidation States in Organic Compounds

-3	-1	0	+1	+3	+5
$\text{PH}_3$ phosphine  $\text{R}_3\text{P}$ trialkyl phosphines  $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{R})_3$ tetraalkyl phosphonium	$\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{P}}}=\text{O}$ phosphine oxides	$\text{P}$ elemental	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{P}}}-\text{OH}$ phosphenic acids	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{P}}}-\text{OH}$ phosphonic acids  $\text{RO}-\overset{\text{OR}}{\underset{\text{OR}}{\text{P}}}$ phosphite esters	$\text{P}_2\text{O}_5$  $\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-\text{R}}{\text{P}}}-\text{O}-\text{R}$ phosphate esters

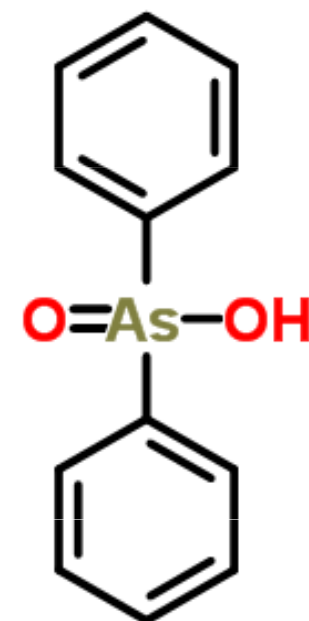
## Oxosloučeniny arsenu

**Arsinová kyselina** ( $\text{H}_3\text{AsO}_2$ ) je hypotetická sloučenina, isostrukturní s kyselinou fosfornou. Jsou známy organické sloučeniny As formálně odpovídající stechiometrii  $\text{R}_2\text{HAsO}_2$ .

kyselina kakodylová



kyselina difenylarsinová

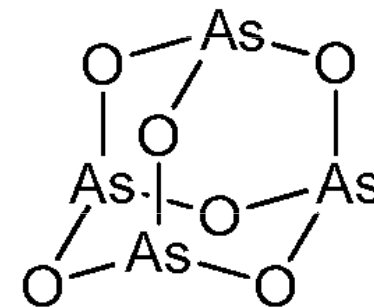
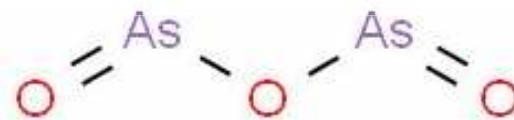


# Oxosloučeniny arsenu

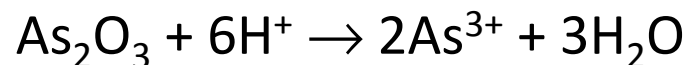
## Oxid arsenitý ( $\text{As}_2\text{O}_3$ , $\text{As}_4\text{O}_6$ , arsenik)

*Arsenolit* ( $\text{As}_4\text{O}_6$ )

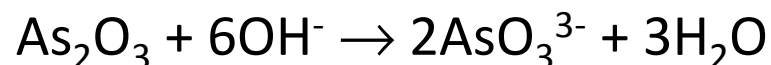
*Claudetit* ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )



- prudký jed, známý už ve středověku (“dědický prášek”)
- vzniká hořením As na vzduchu
- málo rozpustný ve vodě, rozpouští se v kyselinách za vzniku arsenitých solí:



a v zásadách za vzniku arsenitanů:



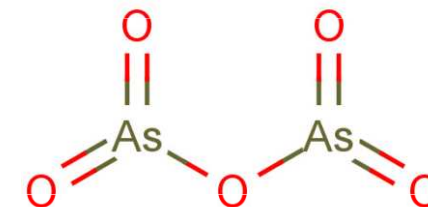
Dříve používán jako rodenticid, insekticid (mucholapky) a herbicid.

V současné době je jeho používání zakázáno.



## Oxid arseničný ( $\text{As}_2\text{O}_5$ )

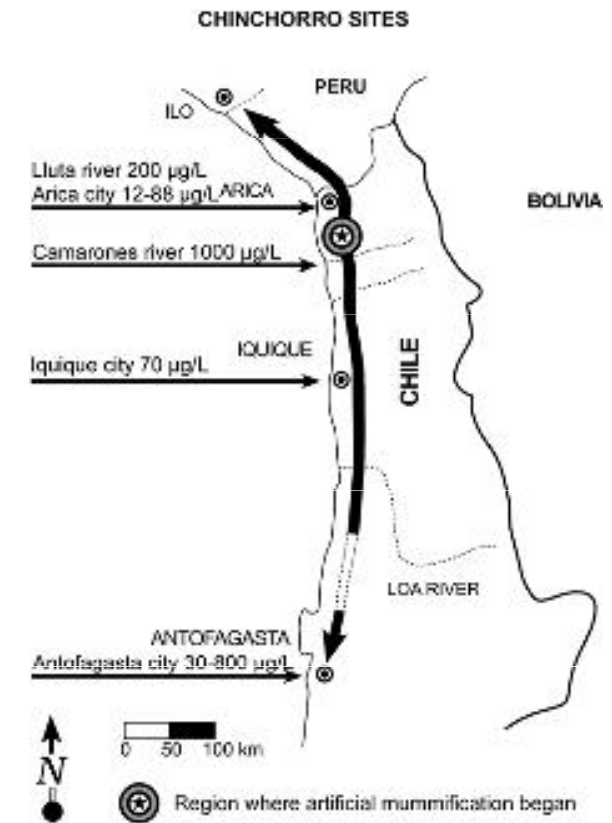
- vzniká dehydratací kyseliny arseničné zahříváním jako bílá, sklovitá, amorfnní, hygroskopická látka.



# Arseniáza

= důsledek vysokého obsahu As  
půdě (např. Atacama, S Chile)

Koncentrace 38 – 220 ppm As ve vlasech mumií Chinchorro  
(7000 – 600 let)



## Simon Bolívar

Zemřel na chronickou otravu arsenem  
doprovázenou rakovinou plic. Otrava As  
souvisí patrně s vysokým obsahem As v  
pitné vodě v Peru a s požíváním léků na  
bázi arsenu.

## Hromadná otrava cukrovinkami v Bradfordu

Náhodná otrava arsenikem v Bradfordu v Yorkshire roku 1858. Z více než 200 intoxikovaných jich 20 zemřelo, ostatní měli vážné zdravotní problémy. Místo neškodného prášku zvaného „daft“ (směs drceného vápence a sádry) byl do cukroví omylem přidán arsenik. Obě bílé práškovité látky byly skladovány vedle sebe v nedostatečně označených nádobách.





**Charles Francis Hall** (1821 – 8. 11. 1871) americký polárník. Jeho tělo bylo exhumováno v Grónsku v roce 1968. V jeho pozůstatcích byla zjištěna vysoká koncentrace arsenu. Byl patrně otráven vzbouřenými členy posádky. Kontaminace pozůstatků arsenem z půdy je nepravděpodobná.

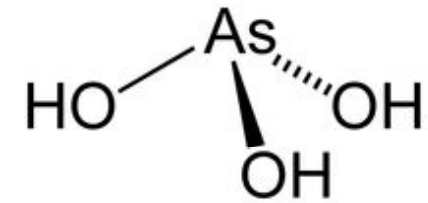
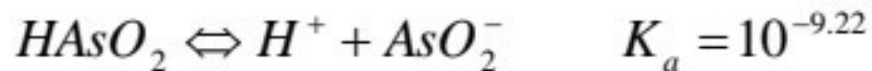


**Phar Lap** (1926 – 1932) slavný australský dostihový kůň. Nejprve se proslavil v Austrálii, poté i v Americe, kde na něj byl před jedním důležitým závodem spáchán atentát. Kulka ho však minula. Zemřel zanedlouho po atentátu, hovořilo se o kolice. Analýza žíní prokázala požití značného množství arseniku krátce před smrtí.

# Oxokyseliny

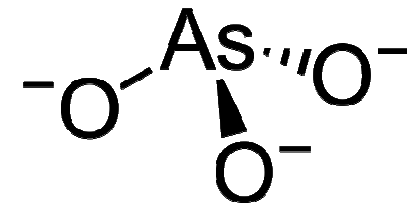
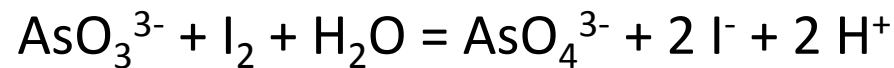
## Kyselina arsenitá ( $\text{HAsO}_2$ , $\text{H}_3\text{AsO}_3$ )

jedná se spíše o hydratovaný oxid arsenitý



## Arsenitany ( $\text{M}^I\text{AsO}_2$ , $\text{M}^I_3\text{AsO}_3$ )

mírná redukční činidla (oxidují se na arseničnany):



**Arsenitan tristříbrný ( $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ )** - žlutá nerozpustná látka, v analytické chemii se vzniká při důkazu arsenitanů

**Arsenitan trisodný ( $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ )** – fungicid, insekticid

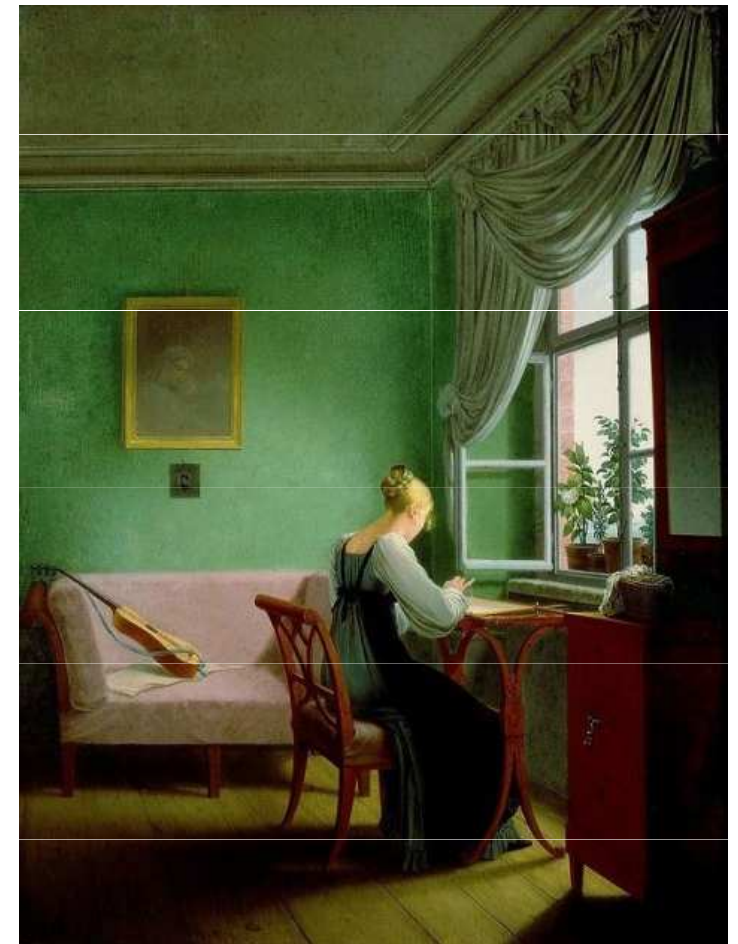
**Arsenitan měďnatý ( $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ )** je součástí tzv. Scheeleovy zeleně a Svinibrodské zeleně. Ty byly v minulosti používány jako **zelená** barviva.



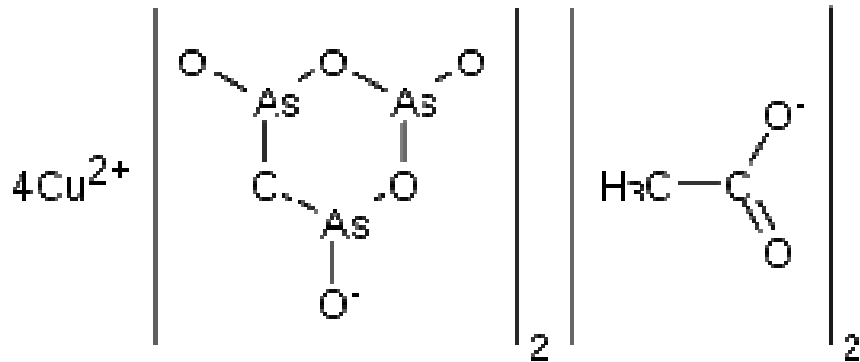
**Scheeleova zeleň** je žlutozelený pigment s převažující složkou arsenitanu měďnatého. Ve skutečnosti skládá z mnoha různých sloučenin, např.  $\text{CuO}\cdot\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuHAsO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{AsO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CuO}\cdot\text{As}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuAsO}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$  a  $2\text{CuO}\cdot\text{As}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Oproti pigmentům na bázi uhličitanu měďnatého je Scheeleova zeleň zářivější a stálější. Vzhledem k obsahu mědi však měla tendenci časem blednout a za přítomnosti sirovodíku a sulfidů dokonce černat.

Scheeleova zeleň se v 19. století používala jako pigment pro barvení papíru a tapet, bavlněných a lněných tkanin, voskových svíček, dětských hraček a dokonce i cukrovinek. Ve 30. letech 20. století byla použita jako insekticid.



**Svinibrodská (schweinfurtská) zeleň** (triarsenitan-octan měďnatý; také Pařížská zeleň, Vídeňská zeleň, smaragdová zeleň) je vysoce toxický smaragdově zelený krystalický prášek. Používala se jako syntetické barvivo, rodenticid a insekticid.

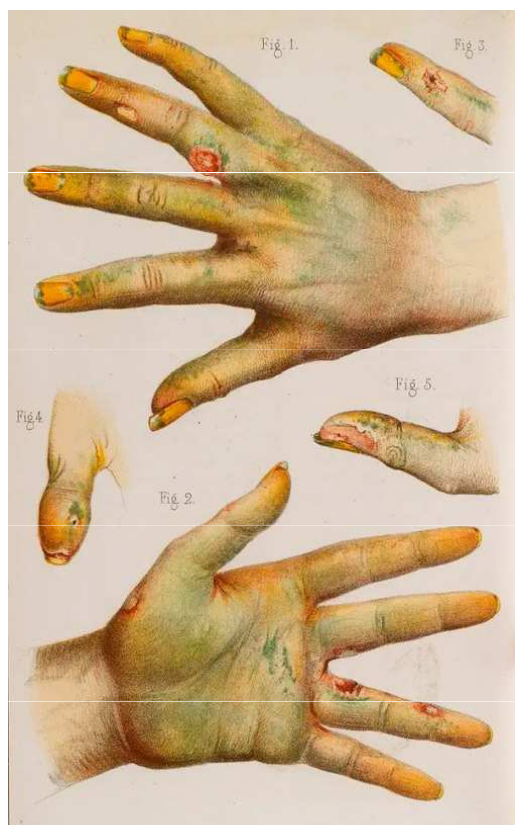


Na počátku 20. století bylo hojně rozšířeno (zejména v Americe) použití směsi svinibrodské zeleně a hydrogenarseničnanu olovnatého jako insekticidu v jabloňových sadech. Ve 40. letech 20. století byla svinibrodská zeleň rozprašována z letadel na Sardinii a Korsice jako insekticid proti malárii. Byla též použita na hubení krys v pařížské kanalizaci, odtud též název *Pařížská zeleň*.

Pro zářivý zelený odstín, dobré krycí schopnosti, světelnou stálost a odolnost vůči povětrnostním podmínkám byla oblíbena u malířů, jako např. anglický krajinář William Turner, impresionisté Claude Monet a Auguste Renoir i postimpresionisté Paul Gauguin, Paul Cézanne a Vincent van Gogh.



V 19. století se zejména *Scheeleova zeleň* a později též *svinibrodská (pařížská) zeleň* používala k barvení látek na zeleno. Proto ve viktoriánské době řada žen (včetně švadlen) měla zdravotní problémy či dokonce umírala. K symptomům otravy patřily zelené ruce, žluté nehty a hluboké jizvy.



Oba pigmenty, *Scheeleova* i *svinibrodská zeleň*, byly hojně používány k výrobě tapet. Toxické sloučeniny arsenu se z nich mohly uvolňovat dvěma způsoby:

1. Nepatrné částičky pigmentu se mohly uvolnit do ovzduší (odkud mohly být absorbovány plícemi) a/nebo se stát se součástí prachu.

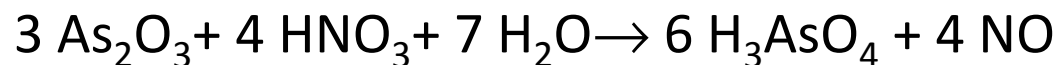
2. Působením vyšší teploty, vlhkosti a mikroorganismů (zejm. plísní), se z tapet uvolňují toxické plyny  $\text{AsH}_3$  nebo  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ .  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  je však velmi málo toxický a zřejmě tak nebyl zdrojem otrav.



Kulečnickový sál na zámku Krásný vrch (sev. úpatí Rychlebských hor)  
– tapety barvené Scheeleho zelení.

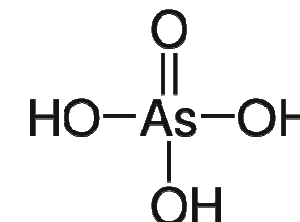
## Kyselina trihydrogenarseničná ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ )

- vznikne rozpouštěním  $\text{As}_2\text{O}_5$  ve vodě nebo oxidací  $\text{As}_2\text{O}_3$  kys. dusičnou:



- krystaluje jako hemihydrát (t.j. s  $1/2 \text{H}_2\text{O}$ )

- slabá kyselina



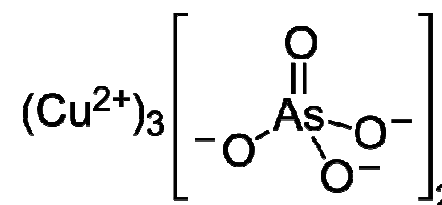
## Arseničnany ( $\text{AsO}_4^{3-}$ )

- izomorfní s fosforečnany, ve vodě jsou rozpustné soli alkalických kovů

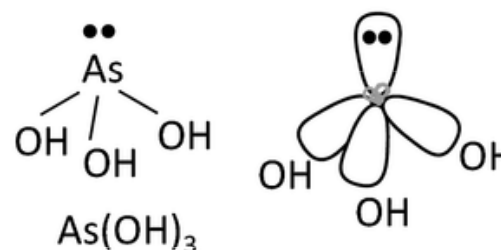
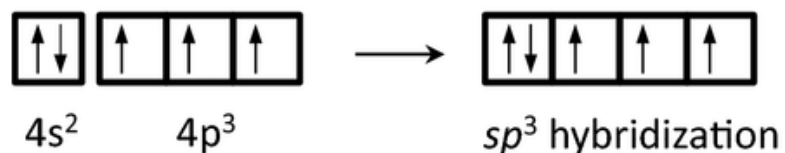


$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  – dříve se používal v ochranných prostředcích pro rostliny.

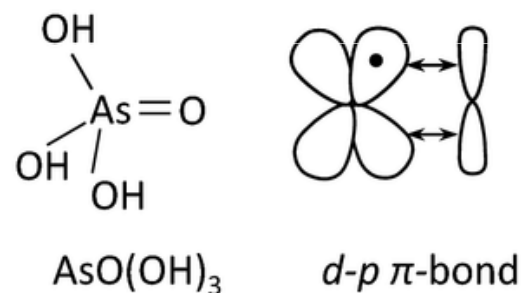
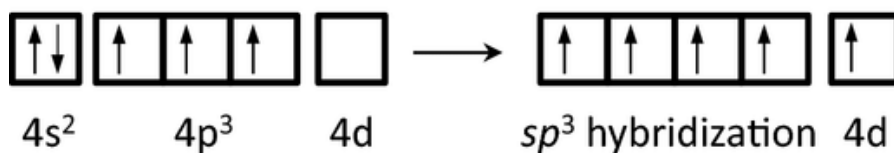
**CCA** (arseničnan měďnatý dopovaný chromem) – ochrana dřeva, používán zejména v USA.



### Arsenous acid (pKa 9.2)

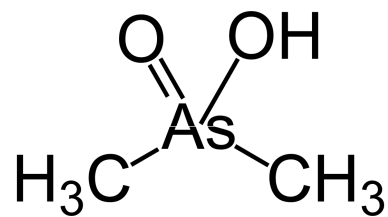


### Arsenic acid (pKa 2.3, 6.9, 11.6)

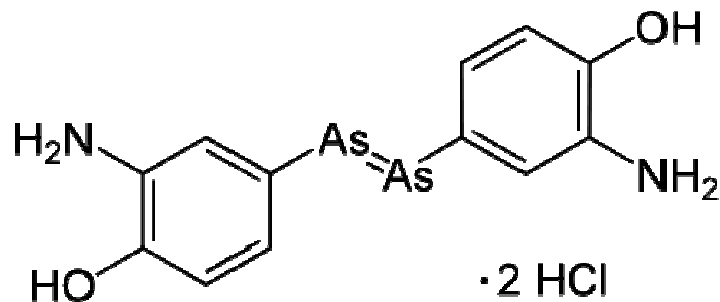


Speciation	Dissociation reactions	pKa
Arsenate As(V)	$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	2.24
	$\text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HAsO}_4^{2-}$	6.69
	$\text{HAsO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{AsO}_4^{3-}$	11.5
Arsenite As(III)	$\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_3^-$	9.2
	$\text{H}_2\text{AsO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HAsO}_3^{2-}$	12.1
	$\text{HAsO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{AsO}_3^{3-}$	13.4

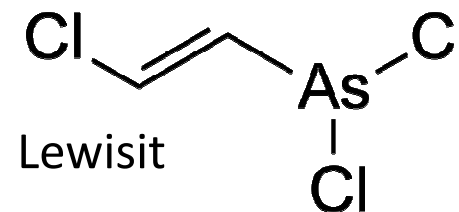
# Organické sloučeniny arsenu



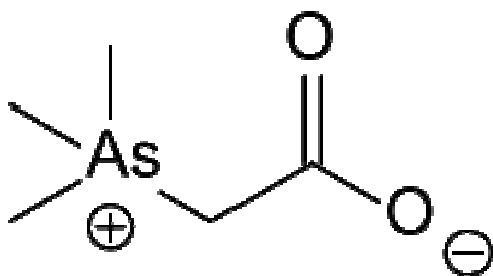
kyselina kakodylová



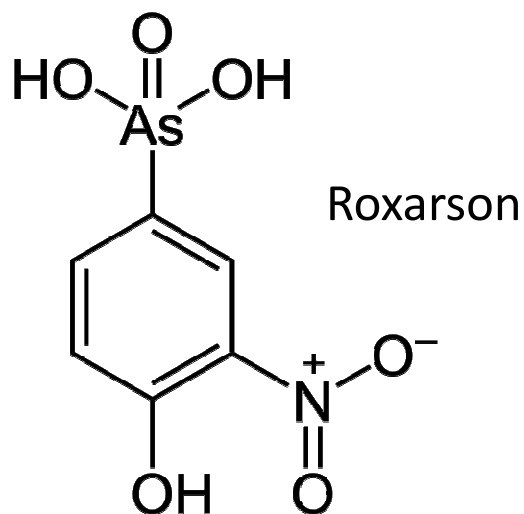
Salvarsan



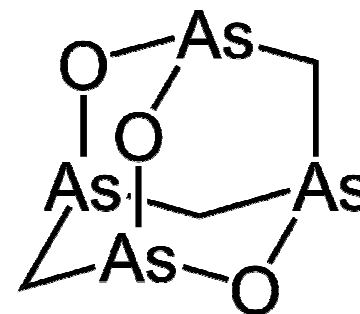
Lewisit



Arsenobetain



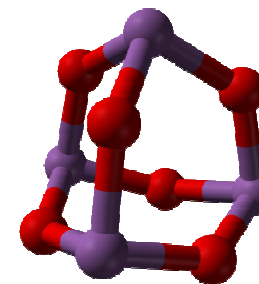
Roxarson



Arsenicin A



# Oxosloučeniny antimonu



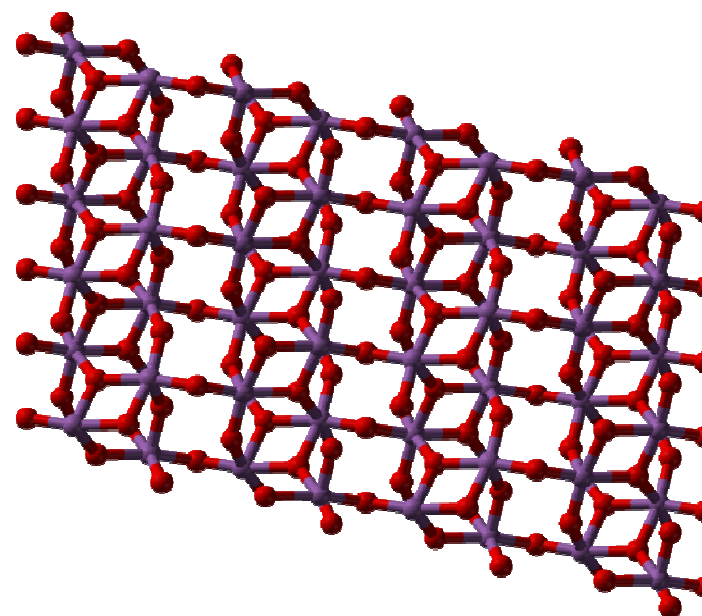
## Oxid antimonitý ( $\text{Sb}_4\text{O}_6$ )

- ve vodě málo rozpustný, amfoterní charakter: rozpouští se v kyselinách (za vzniku solí antimonitých) , v hydroxidech alkalických kovů vznikají antimonitany (např.  $\text{NaSbO}_2$  )

## Oxid antimoničný ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ )

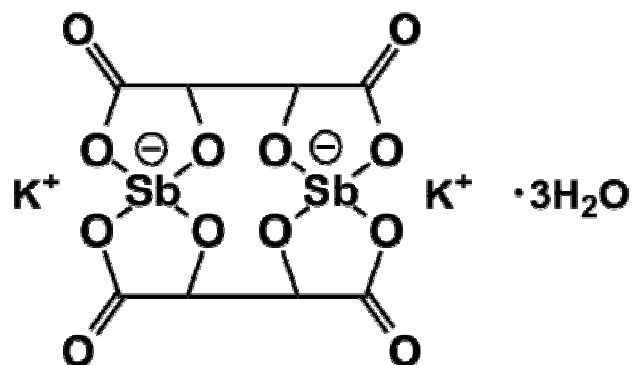
- žlutý prášek, ve vodě jen velmi málo rozpustný na kyselé reagující roztok kys. antimoničné (resp. hydratovaného oxidu)  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- v alk. hydroxidech se rozpouští  
na vzniku  $\text{M}^{\text{I}}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$



## Antimonité soli

**Vinan antimonylo-draselný**  $K_2[Sb_2(C_4H_2O_6)_2] \cdot 3H_2O$  byl znám již ve středověku jako *dávivý kámen* neboli *tartarus emeticus*. Tato sloučenina je dobře rozpustná ve vodě a po požití vyvolává zvracení. Je stejně jako všechny rozpustné soli antimonu jedovatý.



**Síran antimonitý**  $Sb_2(SO_4)_3$  je bezbarvá krystalická látka. Získává se rozpouštěním antimonu, oxidu antimonitého nebo sulfidu antimonitého v horké koncentrované kyselině sírové.

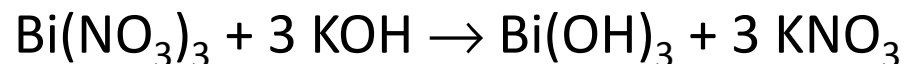
**Dusičnan antimonitý**  $Sb(NO_3)_3$  je bílá krystalická látka. Vzniká reakcí oxidu antimonitého s dýmavou kyselinou dusičnou.



## Oxosloučeniny bismutu

**Oxid bismutitý ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )** citronově žlutý prášek, rozpustný v kyselinách na bismutité soli.

**Hydroxid bismutitý ( $\text{Bi}(\text{OH})_3$ )** bílá látka vznikající srážením roztoků bismutitých solí hydroxidy alkalických kovů, např.:



### Bismutičnany ( $\text{M}^I\text{BiO}_3$ , $\text{M}^I_3\text{BiO}_4$ )

vznikají oxidací  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  v silně zásaditém prostředí (taveniny hydroxidů alk. kovů) silnými ox. činidly

intenzivně zbarvené látky (**žluté**, **červené**, hnědé)

velmi silná oxidační činidla

**Bismutičnan sodný ( $\text{NaBiO}_3$ )** je silné oxidační činidlo. Je poněkud hygroskopický, ale není rozpustný ve studené vodě, což může být výhodné, protože činidlo lze po reakci snadno odstranit.



# Bismutité soli

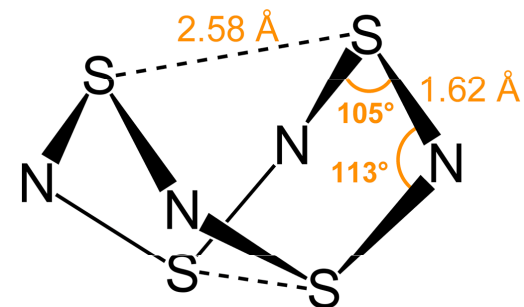
**Dusičnan bismutitý ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ )** je bezbarvá krystalická rozpustná látka. Připravuje se rozpouštěním kovového bismutu v kyselině dusičné.

Dusičnan bismutitý zahříváním přechází na **oxidusičnan bismutitý ( $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ )**, který se používá jako barvivo s názvem španělská běloba.

**Síran bismutitý  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$**  je bílá krystalická hygroskopická a rozpustná látka. Získává se rozpouštěním kovu, oxidu nebo sulfidu v kyselině sírové.

**Uhličitan bismutitý  $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$**  je bílá práškovitá nerozpustná látka, která se připravuje reakcí rozpustné bismutité soli s rozpustným uhličitanem.

# Sírné sloučeniny dusíku

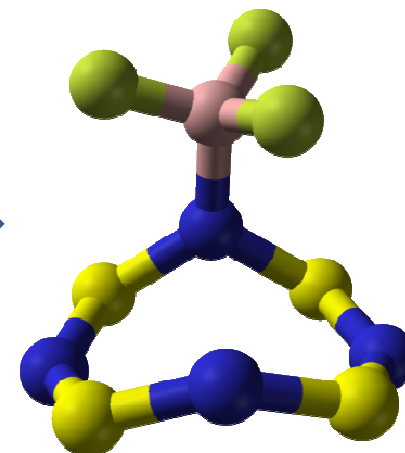
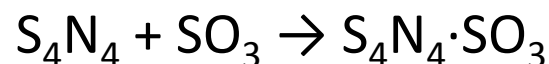
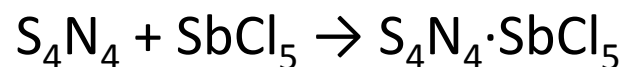


## Tetrasulfur tetranitrid $S_4N_4$

= prekurzor pro přípravu dalších sloučenin s S-N vazbou

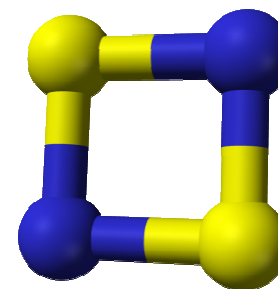
Příprava:  $6 S_2Cl_2 + 16 NH_3 \rightarrow S_4N_4 + S_8 + 12 NH_4Cl$

Lewisovská báze, která s lewisovskými kyselinami tvoří adukty:



## Disulfur dinitrid $S_2N_2$

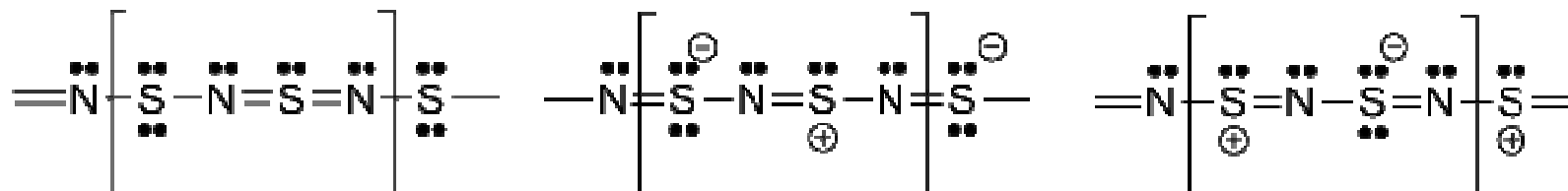
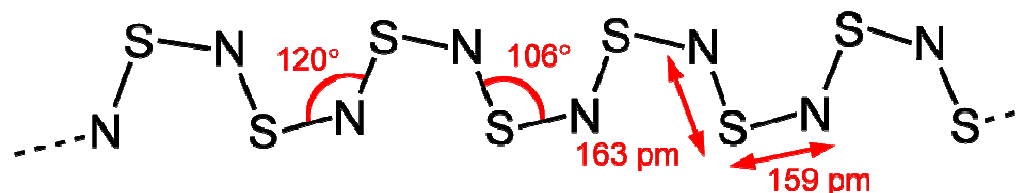
Příprava:  $S_4N_4 \rightarrow 2 S_2N_2$  (katalýza  $Ag_2S$ )



# Polythiazyl $(SN)_x$

= vodivý polymer nazlátlé barvy a kovového lesku.

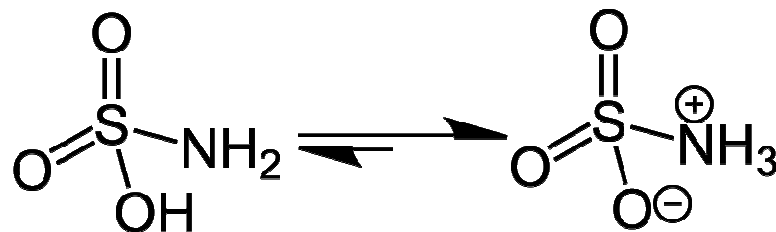
Vzniká polymerací  $S_2N_2$



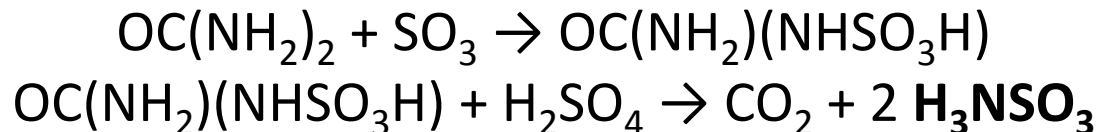
Je používán v LED žárovkách, transistorech, akumulátorech a solárních článcích.

## Kyselina sulfamová (amidosírová, amidosulfonová, aminosulfonová)

= bezbarvá pevná látka, rozpustná ve vodě. Středně silná kyselina, ve struktuře je sít silných H-vazeb, lépe ji vystihuje zápis  $^+\text{H}_3\text{NSO}_3^-$

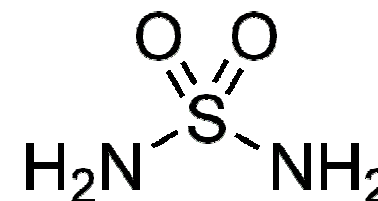


Výroba: reakcí močoviny se směsí oxidu sírového a kyseliny sírové (nebo olea).



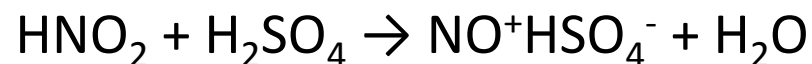
Použití: prekurzor při výrobě umělých sladidel (Acesulfam K), antibiotik a antivirotik, léků proti rakovině, herbicidů, barviv, čistících prostředků.

**Sulfamid (diamid kyseliny sírové)** vzniká reakcí  $\text{SOCl}_2$  a  $\text{NH}_3$ , prekurzor pro výrobu léčiv.

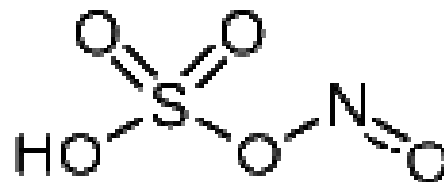
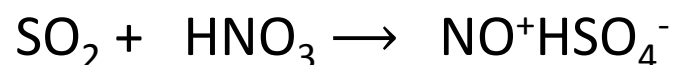


## Kyselina nitrosylsírová (hydrogensíran nitrosylu, $\text{NOHSO}_4$ , $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$ )

Vzniká rozpuštěním dusitanu sodného ve studené kyselině sírové



nebo reakcí reakcí kyseliny dusičné s  $\text{SO}_2$

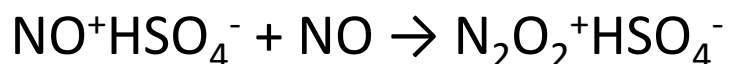


Oxidační, nitrosační a diazotační činidlo.

Vzniká též při výrobě  $\text{HNO}_3$  komorovým způsobem („komorové krystaly“)



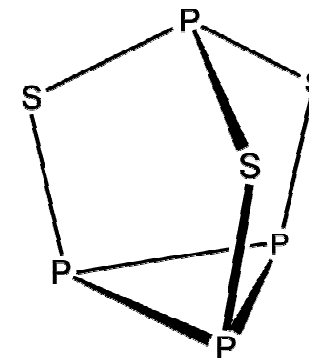
S  $\text{NO}$  vzniká **sulfonitronová** (tzv. „fialová“ nebo „modrá“) kyselina



která se postupně rozkládá.



# Sirné sloučeniny fosforu



## Trisulfid tetrafosforu ( $P_4S_3$ )

vzniká zahřátím odpovídajícího množství síry a bílého nebo červeného fosforu.

$P_4S_3$  spolu s  $KClO_3$  jsou v hlavičkách zápalek které se vzněcují na jakékoli třecí ploše ("strike-anywhere matches,") – bouřlivá reakce  $P_4S_3$  s  $KClO_3$

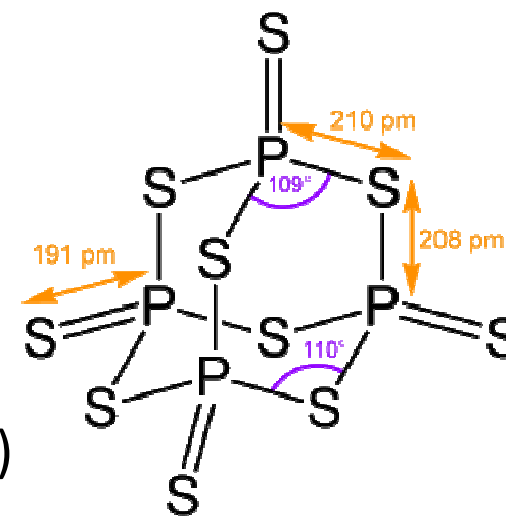


„Strike-anywhere matches“



„Safety matches“

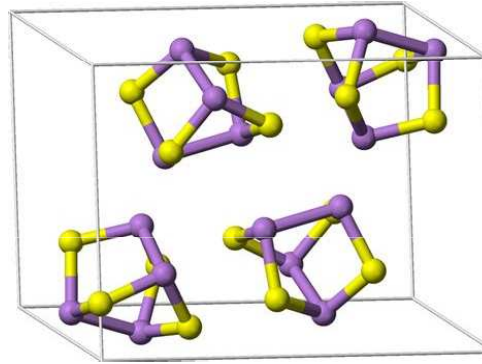
Nadbytek síry vede ke vzniku **dekasulfidu tetrafosforu** ( $P_4S_{10}$ )



# Sírné sloučeniny arsenu

## Realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ )

V malířství jako **červený** pigment.

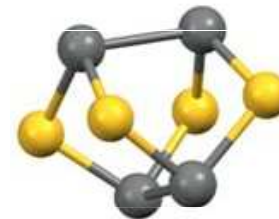


## Pararealgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ )

Vyskytuje se jako produkt přeměny realgaru působením světla.



Sunlight  
500–670 nm

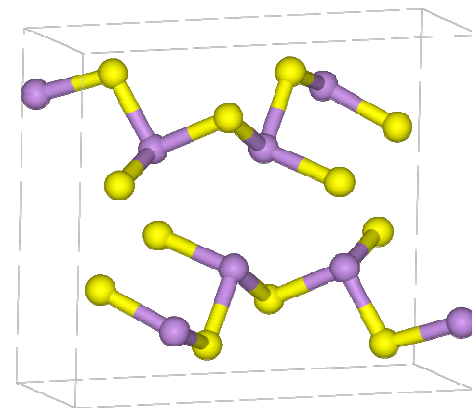


Sunlight  
500–670 nm



## Auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ )

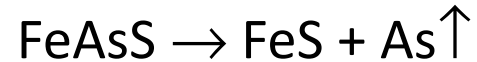
V malířství jako **žlutý** pigment.





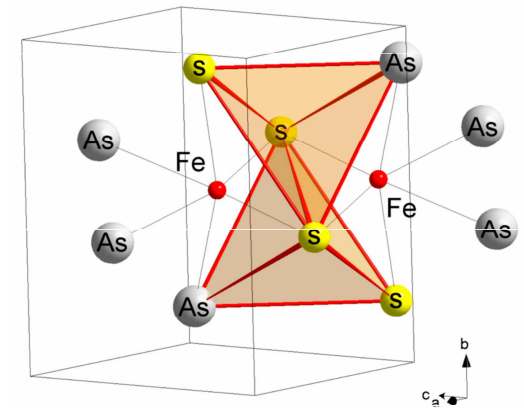
## Arsenopyrit (FeAsS)

ruda arsenu, As se vyrábí jeho tepelným rozkladem:

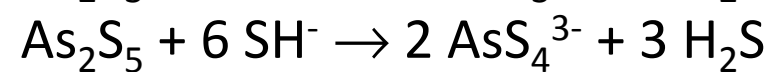
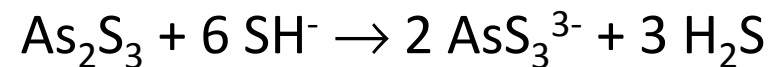


## Sulfid arseničný (As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)

struktura není známá.

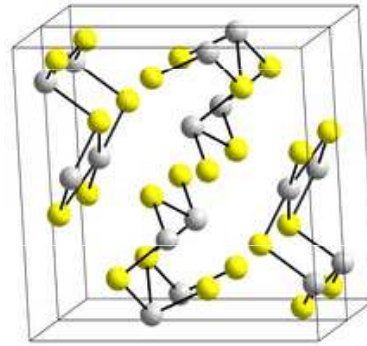


Sulfid arsenitý a sulfid arseničný se rozpouštějí v roztocích sulfidů za tvorby thioarsenitanů a thioarseničnanů.



# Sirné sloučeniny antimonu a bismutu

**Antimonit (stibnit,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )**



**Tetrathioantimoničnan sodný ( $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ )**



**Bismutinit ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ )**

- je isostrukturní s  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

